

## Tesis de Posgrado

# Identificación y valoración colorimétrica de alcohol isopropílico en los alcoholes desnaturalizados

García de Garrone, Victoriana

1948

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química  
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

García de Garrone, Victoriana. (1948). Identificación y valoración colorimétrica de alcohol isopropílico en los alcoholes desnaturalizados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0548\\_GarciadeGarrone.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0548_GarciadeGarrone.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

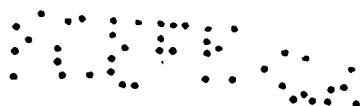
García de Garrone, Victoriana. "Identificación y valoración colorimétrica de alcohol isopropílico en los alcoholes desnaturalizados". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0548\\_GarciadeGarrone.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0548_GarciadeGarrone.pdf)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES.

Facultad de Ciencias Exactas,

Físicas y Naturales.



IDENTIFICACION Y VALORACION COLORIMETRICA DE ALCOHOL  
TRONCOPALCO DE LOS ALCOHOLICOS TEMPERATURAS-  
LIZADOS.

*Tesis* 548

Tesis para optar al título  
de Doctora en Química.

Victoriana García de Garrone

1 9 4 8

**A MI PADRES**

Trabajo de Tesis efectuado en el Laboratorio Central de Investigaciones y Contralor de la Dirección General de las Oficinas Químicas Nacionales a cuyo Jefe Dr. Walter Jung agradezco la sugestión del tema y el haberme guiado en el desarrollo del mismo.

Hago extensivo mi agradecimiento a la Dirección General de las Oficinas Químicas Nacionales que autorizó la realización del trabajo experimental en sus laboratorios.

## I N T R O D U C C I O N

La determinación cuantitativa de alcohol isopropílico en alcohol desnaturalizado, es un problema que se presenta frecuentemente en los laboratorios analíticos.

El isopropanol está incluido como desnaturalizante del alcohol etílico en un gran número de las fórmulas oficiales de desnaturalización de alcoholes para usos generales y especiales de la República Argentina y de otros países.

Los inconvenientes observados en la práctica diaria al aplicar, para la determinación de alcohol isopropílico en mezclas alcohólicas, el método original de Adams y Nicholls, propuesto y aprobado como método oficial de las Oficinas Químicas Nacionales de la República Argentina (1) y que se detallan en capítulo aparte, han motivado este trabajo.

El método que se propone comprende tres operaciones principales:

- 1) oxidación del isopropanol a acetona;
- 2) condensación de la acetona formada, con aldehído salicílico o con vainilina en medio alcalino;
- 3) comparación colorimétrica de la coloración desarrollada en la muestra problema, con la obtenida en idénticas condiciones, con soluciones tipo.

Antes de entrar a considerar en detalle cada una de las tres operaciones del esquema presentado, se

ha creído de utilidad reunir en un capítulo los datos bibliográficos sobre las propiedades físicas y químicas del isopropanol, así como sobre su importancia en el laboratorio y en la industria química.

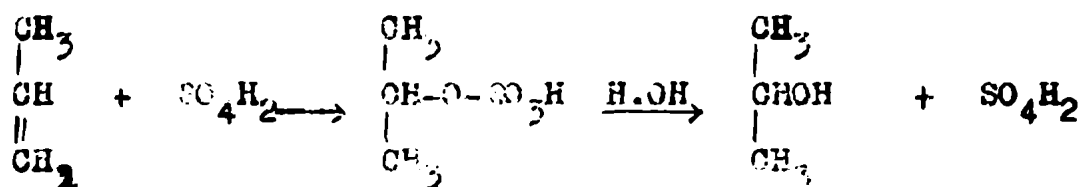
### ANTECEDENTES HISTORICOS.

El alcohol isopropílico fué descubierto por Berthelot en 1855; lo obtuvo por absorción en ácido sulfúrico de la olefina obtenida del alcohol propílico normal e hidrólisis del producto resultante.

En 1862, Friedel y en 1865, Liechmann, lo obtuvieron por reducción de la acetona con amalgama de sodio.

Actualmente se obtiene en la industria, en gran escala, por absorción en ácido sulfúrico del propileno de los gases de "crackin" del petróleo e hidrólisis del ácido alquil-sulfúrico formado.

Las principales reacciones pueden representarse por las siguientes ecuaciones:



El alcohol isopropílico formado se separa por destilación y se rectifica.

## IMPORTANCIA DEL ISOPROPANOL EN EL LABORATORIO Y EN LA INDUSTRIA QUIMICA.

Actualmente el alcohol isopropílico encuentra aplicación en muy diversos órdenes.

Uno de los rangones más frecuentes de utilización es su empleo como desnaturalizante de alcohol etílico, debido a que por sus puntos de ebullición próximos, las mezclas no pueden separarse cuantitativamente por destilación fraccionada. Presenta además la ventaja de mezclarse fácilmente con el agua y con muchos compuestos orgánicos y de ser de poca toxicidad.

Se ha dicho ya, que en "Repertorio de fórmulas oficiales de desnaturalización de alcohol para usos generales y especiales", de la República Argentina, figura el alcohol isopropílico como componente de numerosos líquidos de desnaturalización.

En cuanto a la aplicación del isopropanol como solvente, se puede decir que presenta ligera superioridad con respecto al alcohol etílico, como solvente de hidrocarburos, ceras, resinas, aceites esenciales, ésteres, etc.

En una publicación de la "East India Oil Co.", "Properties and uses of Petrol", se describe detalladamente su utilización en la elaboración de muchos productos orgánicos, como ser tinturas, sustancias medicinales, etc., en la extracción y purificación de alcaloides, glucósidos, etc., en la recristalización del p. amino-benzoato.



etc.; en general en casi todas las operaciones en que se usa comúnmente el alcohol etílico.

El isopropanol se usa además, como agente deshidratante, sustituyendo al etanol en la deshidratación comercial de nitrocelulosa. En esta forma se elude el impuesto que pesa sobre el alcohol etílico.

Como antiséptico, su poder bactericida es superior aún al del etanol; además es de importancia su aplicación en la perfumería; se usa en la manufactura de agua de colonia y de otros perfumes; también entra en la preparación de numerosos cosméticos, como sustituto del alcohol etílico.

En la industria de barnices, se emplea el isopropanol como solvente de resinas, además ya tiene gran aplicación como precipitante de proteínas y de peptonas, de la pepsina, pancreatina y de otras enzimas y se lo recomienda como sustituto del etanol en la preparación del antígeno para la reacción de Wassermann.

A partir del isopropanol se han preparado numerosos derivados púnicos, algunos en pequeña cantidad, otros en escala comercial.

Dada la importancia cada vez mayor del alcohol isopropílico y sus derivados, es útil consignar sus propiedades y constantes físico-químicas, cuyos datos se encuentran reunidos en los siguientes cuadros, tomados de la publicación de la West India Oil Co., "Properties and uses of Petroleum" y de numero de trabajos originales:

- 1) Alcohol isopropílico puro.
- 2) Mezclas de alcohol isopropílico y agua.
- 3) Mezclas de alcohol isopropílico y acetona.

- 4) Mezclas de alcohol isopropílico y etanol.  
 5) Esteres y otros derivados del alcohol isopropílico.

1.- Propiedades físicas y físico-químicas del alcohol isopropílico.

Es un líquido incoloro, de sabor ligeramente amargo y olor característico, agradable. Es inflamable y no más tóxico que el etanol.

Fórmula:	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	
Peso molecular:	60,06	(2)
Punto de fusión:	-89°5 C	(3)
Punto de ebullición:	82°4 C a 760 mm	(3)
Tensión de vapor:	32,4 mm de Hg a 20°C	(4)
Densidad:	0,77690 a 30°/4° C	(3)
Viscosidad:	0,02431 poises a 20°C	(3)
Índice de refracción:	$n_D^{15} = 1,37913$	(3-
Valor latente de vaporización:	159,23 cal/g	(5)
Calor específico:	0,6765 cal/g/°C a 30°C	(6)
Tensión superficial:	20,46 dinas/cm a 30°C	(3)
Calor de fusión:	21,08 cal/g	(7)

Tensión de vapor, según Parks and Barton (8).

<u>Temp. ° C.</u>	<u>T.V. (mm Hg)</u>
0,00	8,9
5,00	12,1
10,00	17,0
15,00	23,8
20,00	32,4
25,00	44,0
30,00	59,1
35,00	78,9
40,00	105,6
45,00	136,8
50,00	176,8
55,00	227,4
60,00	288,5
65,00	363,1
70,00	454,8
75,00	561,4
80,00	691,8
85,00	845,6
90,00	1020,7

## 2.- Mezclas de alcohol isopropílico con agua.

El alcohol isopropílico es miscible con agua en todas proporciones; puede separarse de ella saturando la solución con cloruro de sodio u otra sal o con hidróxido de sodio.

Forma con el agua una mezcla binaria de punto de ebullición constante.

### Propiedades de la mezcla azeotrópica según R. B. Lebo (9).

Composición: isopropanol % (en peso) 87,7; agua % (en peso) 12,3.

Punto de ebullición: 80° 4 C

Densidad 20° 0/ 4° C: 0,8158

Índice de refracción(20° C): 0,2106 poises.

### Puntos de ebullición de mezclas de isopropanol y agua, según R.B. Lebo (9).

<u>Isopropanol % en peso</u>	<u>P. ebullicio.</u>
96,6	82,2
92,4	80,9
88,7	80,5
84,6	80,7
81,8	80,8
77,9	80,8
74,5	80,8
71,4	80,8
67,9	80,9

<u>Isopropanol % en peso</u>	<u>P. ebullic.</u>
64,4	81,0
60,7	81,0
57,9	81,1
54,9	81,1
51,1	81,1
48,0	81,2
46,6	81,3
44,6	81,3
41,2	81,4
35,2	81,6
34,7	81,3
31,3	82,8
28,8	82,1
26,5	82,3
23,7	82,1
22,3	82,6
19,9	83,1
18,3	83,2
17,4	84,1
14,7	85,0
12,2	84,9
11,5	86,1
9,2	88,1
8,8	88,0
6,4	92,2
5,8	92,8
4,2	93,7

<u>Isopropanol % en peso</u>	<u>P. ebullic.</u>
2,9	96,5
2,7	96,6
1,7	99,3
0,8	99,5

Puntos de congelación,

de mezclas de isopropanol y agua: (10)

<u>Isopropanol % en volumen</u>	<u>P. congelación ° C</u>
10	-2
20	-5
30	-8
40	-14
50	-22
60	-32
91 muy viscoso a:	-50
niebla a:	-53
turbio a:	-56

Tensión superficial de mezclas de isopropanol y agua (10).

<u>Isopropanol moles/litros</u>	<u>T. superf. dinas/cm</u>
1,0	46,58
0,5	53,66
0,25	60,37
0,125	65,21
0,0625	68,56
0,0313	70,77

Índice de refracción de mezclas de iso-  
propanol y agua. Según Bennett y Garratt (11).

<u>Isopropanol % en volumen</u>	<u>Índice refrac.:</u> $n_D^{20}$
2,85	1,3335
3,56	1,3340
4,95	1,3375
10,08	1,3392
20,08	1,3478
29,83	1,3542
40,00	1,3590
50,15	1,3632
60,10	1,3678
69,99	1,3712
80,00	1,3745
90,01	1,3769
94,97	1,3770
99,50	1,3775

Contracción de las mezclas de alcohol isopropílico y  
agua. (10).

<u>Alc. isop. % en peso</u>	<u>Moles % alc. isop.</u>	<u>Contr. % vol.</u>
100,0	100	0,00
98,4	95	0,13
96,8	90	0,36
94,9	85	0,57
93,0	80	0,79
90,8	75	1,01
88,6	70	1,23
86,0	65	1,45
83,0	60	1,65
80,2	55	1,85
77,0	50	2,05
73,2	45	2,20



Densidad de las mezclas de alcohol isopropílico y agua a 20° / 4° C (9).

<u>Isopropílico %</u>			<u>Isopropílico %</u>		D
<u>en peso</u>	<u>en vol.</u>	<u>D</u>	<u>en peso</u>	<u>en vol.</u>	
0	0	0,9983	23	28,2	0,9652
1	1,3	0,9965	24	29,4	0,9635
2	2,5	0,9945	25	30,5	0,9616
3	3,8	0,9927	26	31,8	0,9598
4	5,0	0,9910	27	33,0	0,9578
5	6,2	0,9894	28	34,3	0,9559
6	7,5	0,9878	29	35,4	0,9541
7	8,7	0,9863	30	36,7	0,9521
8	9,9	0,9848	31	37,8	0,9501
9	11,0	0,9834	32	38,9	0,9482
10	12,4	0,9821	33	40,0	0,9461
11	13,5	0,9809	34	41,1	0,9441
12	14,6	0,9798	35	42,2	0,9420
13	16,0	0,9787	36	43,3	0,9400
14	17,2	0,9777	37	44,4	0,9378
15	18,4	0,9766	38	45,5	0,9356
16	19,7	0,9755	39	46,6	0,9334
17	20,8	0,9744	40	47,7	0,9311
18	22,0	0,9732	41	48,7	0,9288
19	23,2	0,9718	42	49,7	0,9265
20	24,0	0,9704	42	50,7	0,9240
21	25,7	0,9689	44	51,6	0,9216
22	27,0	0,9670	45	52,6	0,9192

<u>Isopropílico %</u>			<u>Isopropílico %</u>		
<u>en peso</u>	<u>en vol.</u>	<u>D</u>	<u>en peso</u>	<u>en vol.</u>	<u>D</u>
46	55,6	0,9166	69	75,4	0,8610
47	54,3	0,9142	70	76,3	0,8585
48	55,6	0,9118	71	77,2	0,8561
49	56,6	0,9094	72	78,2	0,8538
50	57,6	0,9070	73	78,8	0,8514
51	58,6	0,9045	74	79,7	0,8490
52	59,5	0,9021	75	80,5	0,8465
53	60,4	0,8997	76	81,4	0,8440
54	61,4	0,8972	77	82,3	0,8416
55	62,4	0,8947	78	83,1	0,8392
56	63,3	0,8922	79	83,9	0,8367
57	64,4	0,8897	80	84,9	0,8343
58	65,2	0,8875	81	85,7	0,8318
59	66,2	0,8851	82	86,4	0,8293
60	67,2	0,8826	83	87,2	0,8269
61	68,1	0,8801	84	87,9	0,8244
62	69,0	0,8777	85	88,2	0,8220
63	69,3	0,8752	86	89,5	0,8195
64	70,8	0,8728	87	90,3	0,8170
65	71,7	0,8703	88	91,1	0,8146
66	72,6	0,8680	89	91,8	0,8121
67	73,5	0,8657	90	92,6	0,8097
68	74,5	0,8633	91	93,3	0,8073

<u>Isopropílico %</u>			<u>Isopropílico %</u>		
<u>en peso</u>	<u>en vol.</u>	<u>D</u>	<u>en peso</u>	<u>en vol.</u>	<u>D</u>
92	94,1	0,8048	97	97,7	0,7926
93	94,7	0,8024	98	98,0	0,7902
94	95,5	0,7999	99	99,2	0,7878
95	96,3	0,7974	100	100	0,7855
96	97,0	0,7950			

Corrección de las densidades por ° C  
de temperatura.

<u>Isopropílico %</u>	<u>Corrección</u>
10	0,00019
20	0,00042
30	0,00059
40	0,00068
50	0,00074
60	0,00078
70	0,00079
80	0,00080
90	0,00080
100	0,00080

Mezclas ternarias de punto de ebullición  
constante (10).

1) Composición:

Alc. isopropílico: 18,6 moles %  
 Agua: 24,9 "  
 Benceno: 56,5 "

Punto de ebullición: 66° 5 C

2) Composición:

Alc. isopropílico : 21,8 moles %  
 Agua: 25,5 "  
 Ciclo-hexano: 52,7 "

Punto de ebullición: 66° 1 C

3) Composición:

Alc. isopropílico: 19,2 moles %  
 Agua: 26,0 "  
 Ciclo-hexano: 54,8 "

Punto de ebullición: 64° 3 C

3. Mezclas de alcohol isopropílico y acetona.

Según Parks y Chaffee (12).

<u>Alo. isopr.</u> <u>g en peso</u>	<u>D 25° C</u>	<u>n<sub>D</sub><sup>25° C</sup></u>	<u>Viscosidad</u> <u>25° C</u>
0	0,7355	1,3555	0,00308
19,65	0,7832	1,3578	0,00347
16,56	0,7831	1,3579	0,00349
30,00	0,7818	1,3604	0,00389
33,89	0,7816	1,3605	0,00395
45,34	0,7805	1,3634	0,00486
49,72	0,7806	1,3641	0,00507
49,85	0,7807	1,3672	0,00703
50,00	0,7801	1,3672	0,00703
67,41	-	-	-
67,61	-	-	-
81,70	0,7804	1,3708	0,01071
85,37	0,7805	1,3711	0,01187
100,00	0,7813	1,3743	0,02020

4. Mezclas de alcohol isopropílico y alcohol etílico. Según Parks y Kelley (13).

<u>Alo. etílico</u> <u>% en peso</u>	<u><math>n_D^{25^\circ}</math></u>	<u>Viscosidad</u> <u><math>25^\circ C</math></u>
0,00	1,3750	0,02048
17 ,23	1,3721	0,01796
33,60	1,3697	0,01607
49,87	1,3673	0,01445
66,89	1,3646	0,01299
83,61	1,3622	0,01182
100,00	1,3595	0,01080

5. Derivados del alcohol isopropílico (10).

A. ESTERES.

<u>Compuesto</u>	<u>P.mol.</u>	<u>P.Ebull.</u> <u>760 mm</u>	<u><math>n_D^{20^\circ/40}</math></u>	<u>Ind.Ref.</u> <u><math>n_D^{20}</math></u>
Formiato de isopropilo	88	71,3	0,883	-
Acetato " "	102	89,0	0,869	1,3740(25°)
Propionato "	116	111,3	0,893	-
n-butirato "	130	128	0,865	-
isobutirato "	130	120,8	0,869	-
Leotato de "	132	80	-	-
Cloro-acetato "	136,5	149,5	1,092	-
Benzoato "	164	218,5	1,017	-
Hidrocínamate "	192	126	0,986	-
Salicilato "	-	124	-	-
Oxalato "	174	193	-	-

<u>Compuesto</u>	<u>P. m.l.</u>	<u>P. Ebull.</u>	<u>D</u>	<u>Ind. Ref.</u>
		<u>760mm</u>	<u>20°/4C</u>	<u><math>n_D^{20}</math></u>
Malato de isopropilo	200	125	-	-

B. COMPUESTOS HALOGENADOS.

Cloruro de isopropilo	78,5	36,5	0,860	-
Bromuro " "	123	59,6	1,310	1,4251
Ioduro " "	170	89,5	1,703	1,4997

C. COMPUESTOS SULFURADOS.

Isopropil-mercaptan	76	60	-	-
Isopropil-tio-éter	118	120,4	-	-
Di-isopropil sulfato	-	60	1,1155	1,4121

D. COMPUESTOS NITROGENADOS.

Nitrato de isopropilo	105	108	1,036	-
Isopropil-amina	59	34	0,634	-
Cianuro de isopropilo	69	108	-	-
Isocianuro de isoprop.	69	87	0,760	-
Di-isopropilamina	101	84	0,722	-
N-isopropilamina	135	215	0,943	-
P-isopropil-anilina	135	225	0,957	-

E. HIDROCARBUROS SUSTITUIDOS.

Isopropil benceno	120	153,4	0,864	1,4330
M-isopropil-tolueno	134	175	0,860	1,4325
P- " "	134	176	0,857	1,4877
O- " "	134	157	0,858	1,5003

<u>Compuestos</u>	<u>P. mol.</u>	<u>P. Ebul.</u> <u>760 mm</u>	<u>D</u> <u>20°/40°</u>	<u>Ind. Ref.</u> <u>N<sub>D</sub><sup>20</sup></u>
<u>E. STERES, CEFONAS, ETC.</u>				
Isopropil-anil-éter	100	84,2	0,776	-
p. " -benzaldehído	148	235	0,378	1,5301
Ac. p. isopropil-benzol-	164	-	1,163	-
oo. p. isopropil-benzil-éter	150	246,6	0,978	-
p. isopropil-benzil-ee-	162	237	0,985	-
LOHÉ p. isopropil-n-butil-car-	130	154	0,825	1,4204
binol				
Di-isopropil-éter	102	88,7	0,735	-
Di-isopropil-éxil-ee-	156	210	0,841	-
tona				
Di-isopropil-isoamil-	142	172	-	-
cetona				
Di-isopropil-isobutil-	130	163	0,820	-
carbinol				
Di-isopropil-cetona	114	123,7	0,806	-
Metil-isopropil-cetona	86	93	0,815	1,3862
Ac. isopropil-milénico	146	-	-	-
Isopropil-fenil-éter	136	177,2	0,946	1,4383
Isopropil-fenil-cetona	148	217	0,934	1,5196
Di-isopropil-carbinol	116	140	0,829	1,4226
Isopropil-éter de eti-	-	144,0	-	-
lene glicol				
Isopropil-éter de pro-	-	141,5	-	-
pieno-glicol.				

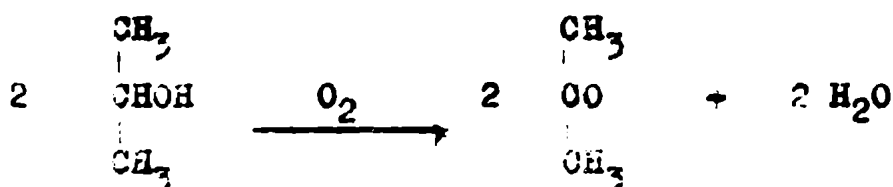


## II

## PROPIEDADES QUÍMICAS DEL ISOPROPANOL.

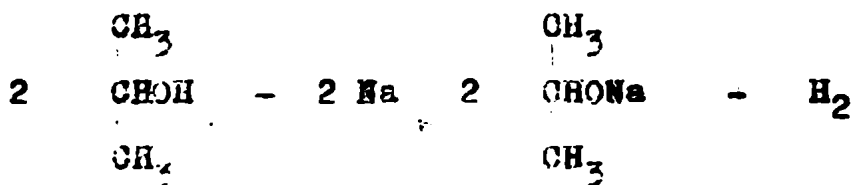
Las propiedades químicas del isopropanol son las que corresponden a un alcohol secundario (14).

1. Oxidación.- Como todos los alcoholes secundarios, el isopropanol por oxidación moderada se transforma en la cetona correspondiente (propanona):



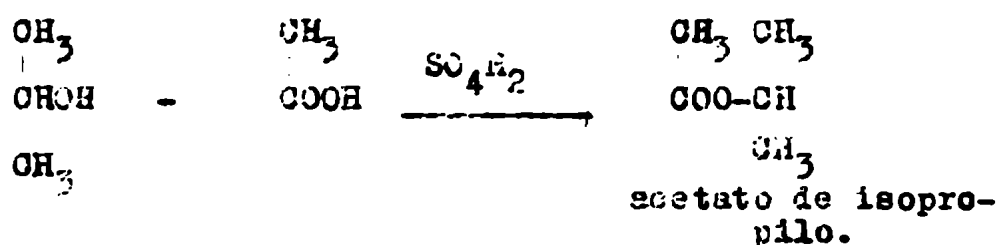
El objeto de este trabajo es estudiar un método para determinar alcohol isopropílico, basándose en la oxidación de éste a acetona. En un capítulo aparte se hará una reseña de los agentes oxidantes que se empleados y se estudiará en especial la velocidad de oxidación con agua de bromo.

2. Formación de alcoholatos.- El hidrógeno hidroxílico del isopropanol reacciona con los metales, dando origen a los alcoholatos que se descomponen con el agua y reaccionan fácilmente con haluros orgánicos.



3. Esterificación.- El alcohol isopropílico se combina con ácidos orgánicos e inorgánicos dando lugar a la formación de ésteres.

La esterificación con ácido acético que se realiza en presencia de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico y otros catalizadores se utiliza industrialmente para la obtención de acetato de isopropilo:

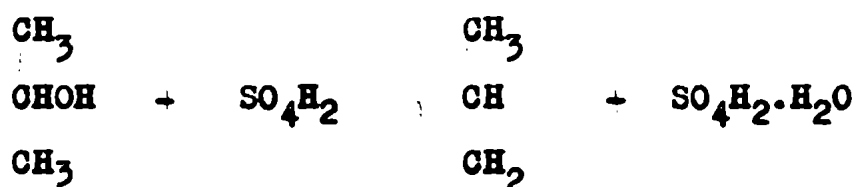


Este producto se usa como solvente de la nitrocelulosa en la industria de lacas; en muchos aspectos es similar al acetato de etilo; pero se evapora más lentamente y tiene la ventaja de ser menos soluble en el agua.

De igual manera, el isopropanol se combina con otros ácidos orgánicos mono- y dibásicos de la serie alifática y aromática.

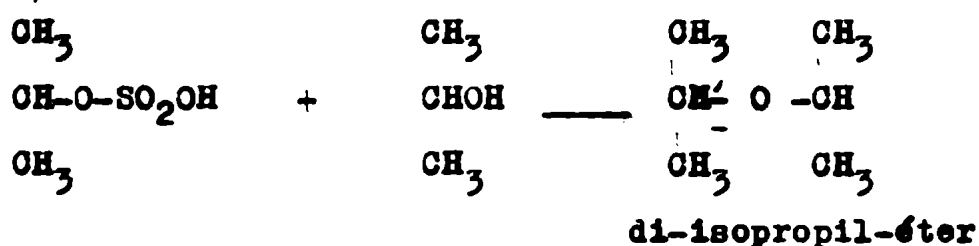
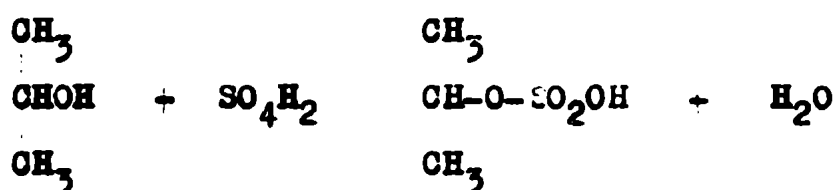
En cuanto a la esterificación con ácidos aromáticos es más difícil y es conveniente usar el cloruro de ácido o su anhídrido.

Los ésteres isopropílicos de los ácidos minerales se obtienen de diversas maneras. Tratando el isopropanol con ácido sulfúrico concentrado se obtiene un ácido alquil-sulfónico inestable; con ácido sulfúrico más diluido se obtiene la correspondiente olefina.



Los ácidos clorhídrico, bromhídrico y iodhídrico reaccionan con el alcohol isopropílico, formando los correspondientes haluros. El cloruro de isopropilo es un excelente solvente de grasas y de aceites; el bromuro y el ioduro de isopropilo se utilizan en trabajos de síntesis para la preparación de derivados isopropílicos de otros compuestos orgánicos.

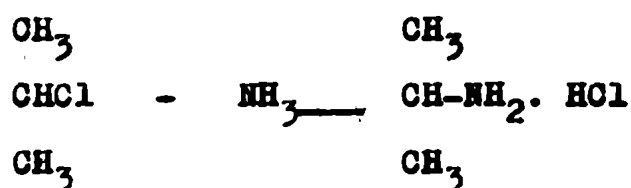
4. Esterificación.— En determinadas condiciones por la acción del ácido sulfúrico sobre el isopropanol se puede obtener también el éter di-isopropílico. La reacción se efectúa en dos etapas:



En la actualidad este compuesto se usa principalmente en la extracción de ácidos grasos de sus soluciones acuosas; su punto de ebullición es superior al del éter etílico y su solubilidad en agua es menor.

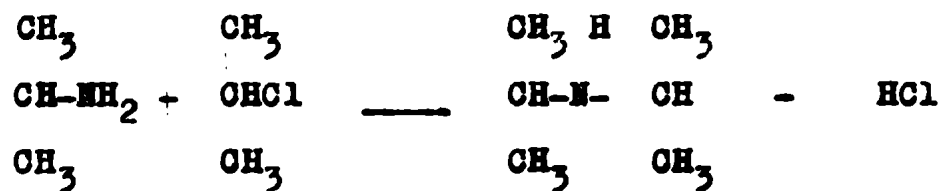
5. Obtención de aminas.— Por acción del cloruro de isopropilo sobre disoluciones acuosas o alcohólicas de amoníaco, se obtienen las isopropilaminas:

se obtienen



amina primaria

que con exceso de amoníaco se descompone y la amina primaria libre es nuevamente isopropilada:



di-isopropil-amina

La diisopropil-amina es un agente catalizador de la polimerización de aceites secantes y semisecantes (15).

Las isopropil-aminas aromáticas se obtienen calentando una amina aromática con cloruro de isopropilo. Actualmente tienen cierta importancia en la síntesis de los colorantes.

## III

IDENTIFICACION DE ISOPROPANOL EN MEZCLAS AL-  
COHOLICAS.

El conocimiento de una técnica rápida y segura para identificar cualitativamente el alcohol isopropílico contenido en mezclas de composición desconocida, facilita sensiblemente la tarea del analista.

Se han descrito al respecto, gran número de reacciones que podrían clasificarse en dos grupos:

- a) identificación directa del alcohol isopropílico sin alterar la constitución del radical isopropilo;
- b) identificación indirecta del alcohol isopropílico previamente oxidado, es decir, de la acetona. (Capítulo VI).

El alcohol isopropílico contenido en una mezcla de composición desconocida puede identificarse aislándolo mediante métodos generales y transformándolo en derivados de constantes físico-químicas definidas.

Figuras en la bibliografía, entre otros, los ésteres (16):

p-nitrobenzoato de isopropilo	P.F. 110°- 111° C
3-5-dinitrobenzoato de isopropilo	P.F. 122°- 123° C
N-fenil-carbamato de isopropilo	P.F. 75° - 76° C
N- (paranitrofenil)-carbamato de isopropilo	P.F. 116° C
N- (1 naftil)-carbamato de isopropilo	P.F. 105°- 106° C
p-nitro-benzol-ftalato de isopropilo	P.F. 74° C

Esta técnica es indudablemente, segura y eficaz; pero exige siempre la presencia de cantidades apre-

ciables de alcohol isopropílico. Con el objeto de encontrar una técnica rápida que permita reconocer con seguridad pequeñas cantidades de alcohol isopropílico en mezclas alcohólicas, se realizó un estudio de la reacción de Bodendorf (17). Como reactivo se emplea una solución de 1 gramo de metanito-benzaldehído en 50 ml de ácido sulfúrico concentrado de preparación reciente. La reacción se hace sobre dos mililitros de la muestra a analizar a la cual se agrega cuidadosamente, mediante una pipeta, dos mililitros del reactivo, de modo que se forme una capa en el fondo del tubo de ensayo. A la temperatura ambiente, la reacción demora algunos minutos en producirse; en la zona de contacto se forma un anillo rojo brillante característico. El color penetra luego poco a poco en la zona sulfúrica. La observación es rápida. sobre todo si se calienta a baño maría uno o dos minutos, cuidando siempre de que no se mezclen las dos fases.

Los ensayos que se realizaron para determinar la sensibilidad de esta reacción, utilizando la macrotécnica descrita, permiten asegurar la identificación de un volumen de alcohol isopropílico en 10.000 volúmenes de solución acuosa.

Esta reacción se presta muy bien para identificar la presencia del isopropanol en los alcoholes desnaturalizados; los alcoholes metílico y etílico no interfieren, la acetona forma un anillo de color amarillo encima del anillo rojo producido por el isopropanol, pudiendo así identificarse al mismo tiempo, la dietilcetona y

el alcohol isopropílico, ambos contenidos en un alcohol desnaturalizado. Los alcoholes superiores, el ingestante YPF y otras sustancias, al principio molestan la reacción formando un anillo de color pardo-oscuro en la zona de contacto, debido a la carbonización, pero pronto se extiende una nube roja brillante en la zona sulfúrica que manifiesta la presencia del alcohol isopropílico en la muestra a analizar. Por otra parte, la mayoría de estas sustancias que podrían enmascarar la reacción, se eliminan fácilmente por un tratamiento previo con carbón activado u otros adsorbentes.

Esta reacción tan sencilla y útil para una rápida identificación del alcohol isopropílico en los alcoholes desnaturalizados, no puede aplicarse a la valoración colorimétrica del isopropanol debido a que si se agita la mezcla de la muestra a analizar con el reactivo sulfúrico, la coloración desaparece instantáneamente.

A continuación se describirán los ensayos realizados.

Sensibilidad de la reacción:

Alcohol isopropílico-aldehído m-nitrobenzoico,  
en medio etanólico y acuoso.

En los ensayos se emplearon:

1. Isopropanol "Eastman-Kodak". Peso específico 15°/15°C: 0,7943. Corresponde a 98,5 % (18).
2. Aldehído m-nitrobenzoico "Schering Kahibaum". P.F. 57° 5 C.
3. Acido sulfúrico concentrado p. a.

Medio alcohólico.-

Solución patrón de isopropanol: 5,00 ml de alcohol isopropílico se diluyeron con alcohol absoluto hasta 100,00 ml. El etanol usado fue "Mattaldi".

Soluciones tipo:

- Nº 1. 10,00 ml de solución patrón se diluyeron con etanol absoluto hasta 50,00 ml.
- Nº 2. 10,00 ml de solución tipo Nº 1 se diluyeron con etanol absoluto hasta 50,00 ml.
- Nº 3. 10,00 ml de solución tipo Nº 2 se diluyeron con etanol absoluto hasta 50,00 ml.
- Nº 4. 10,00 ml de solución tipo Nº 3 se diluyeron con etanol absoluto hasta 50,00 ml.

Blanco: etanol absoluto "Mattaldi".

Medio acuoso.--

Solución patrón de isopropanol: 5,00 ml de alcohol isopropílico se diluyeron con agua destilada hasta 100,00 ml.

Soluciones tipo:

- Nº 1. 10,00 ml de solución patrón se diluyeron con agua destilada hasta 50,00 ml.
- Nº 2. 10,00 ml de solución tipo Nº 1 se diluyeron con agua destilada hasta 50,00 ml.
- Nº 3. 10,00 ml de solución tipo Nº 2 se diluyeron con agua destilada hasta 50,00 ml.
- Nº 4. 10,00 ml de solución tipo Nº 3 se diluyeron con agua destilada hasta 50,00 ml.

Blanco: agua destilada.

Técnica.

A 2,00 ml de las soluciones patrón, tipo y blanco se agregaron cuidadosamente 2,00 ml del reactivo. Se observó en frío y a baño maría la formación del anillo rojo brillante característico.



Sensibilidad de la reacción isopropanol-alde-  
hído meta-nitro-benzoico. (Medio etanólico).

Ensayo Nº	Isopropanol en etanol abs. % v/v	Dilución	Observaciones
1 blanco	0,00	0	En frío no se observa nada. Calentando a b.m. aparece una ligera coloración en la capa sulfúrica a los 60 segundos.
2	5,00	1 : 20	A temp. ambiente la reacción es lenta; a los 30 segundos se forma un anillo débil. A b.m. la reacción es rápida e intensa: inmediatamente se forma un anillo rojo brillante; con el tiempo se observa un anillo pardo sobre la zona roja y una nube blanquecina.
3	1,00	1 : 100	Calentando a b.m. se observa un anillo de color rojo intenso a los 20 segundos.
4	0,20	1 : 500	Calentando a b.m. se observa un anillo de color rojo intenso a los 20 segundos.
5	0,04	1 : 2.500	Calentando a b.m. se observa un anillo de color rojo débil a los 25 segundos.
6	0,008	1:12.500	Inaigo de algunos minutos a b.m.: anillo dudoso.

Sensibilidad de la reacción: isopropanol-aldehído meta-nitro-benzolico. (Medio acuoso).

Ensayo Nº	Isopropanol en etanol abs. % v/v.	Dilución v/v	Observaciones
1 blanco	0,00	0	En frío no se observa nada. A b. m. a los 60 segundos aparece una ligera coloración parda en la capa sulfúrica. A los 120, se forma un anillo ligeramente marrón.
2	5,00	1 : 20	Reacción inmediata en frío: anillo rojo brillante. Calentando a b.m. la coloración pasa a la capa sulfúrica; en la zona de contacto se forma un anillo pardo. Agitando desaparece la coloración.
3	1,00	1 : 100	Reacción inmediata en frío: anillo rojo brillante. A b. m. la reacción es muy intensa al minuto; luego se forma un anillo marrón y una nube blanca en la zona de contacto.
4	0,20	1 : 500	A b.m. a los 20-25 segundos: reacción positiva; luego se forma un anillo marrón y una nube blanca en la zona de contacto.
5	0,04	1:2.500	A b.m. a los 25 segundos: reacción débil; a los 100 segundos: netamente positiva; a los 180 segundos la coloración roja penetra la capa sulfúrica.
6	0,008	1:12.500	A b.m. a los 30 segundos: reacción dudosa; a los 90: reacción débilmente positiva; a los 180: la reacción es más débil que a los 90 segundos: coloración más bien marrón que rosada.

Especificidad de la reacción isopropanol-alde-  
hído meta-nitro-benzoico.

Se emplearon:

Alcohol metílico "Baker"

Peso específico 15°/ 15° C: 0,7969.

Alcohol etílico "Mattaldi"

Peso específico 15°/ 15° C: 0,8121.

Alcohol propílico normal "Schering Kalhbaum" redestilado

Punto de ebullición: 97° C

Alcohol isopropílico "Eastman-Kodak"

Peso específico 15°/ 15° C: 0,7943.

Alcohol isobutílico normal "Química Labor"

Peso específico 15°/ 15° C: 0,8134

Alcohol isobutílico "Eastman-Kodak"

Peso específico 15°/ 15° C: 0,8149.

Alcohol amílico "Científica Central"

Peso específico 15°/ 15° C: 0,8134.

Acetona "Baker"

Peso específico 15°/ 15° C: 0,8005.

Las soluciones tipo se prepararon diluyendo en matraces aforados, hasta 100 ml con agua destilada, 5 ml de cada una de las sustancias anotadas.

Reactivo.- Solución de aldehído meta-nitro-benzoico al 2 % en ácido sulfúrico concentrado p.a., recientemente preparada.

Técnica.

A 2 ml de solución tipo se le agregaron cuidadosamente 2 ml de reactivo.

Especificidad de la reacción alcohol isopropílico-aldehído meta-nitro-benzoico.

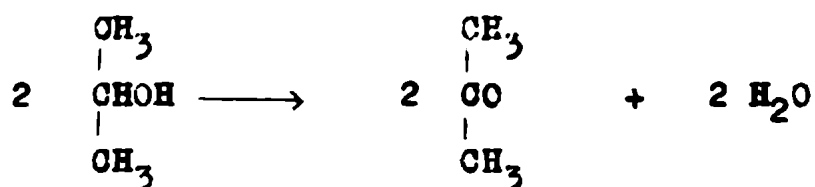
Ensayo Nº	Solución acuosa 5 % v/v de:	Observaciones
1	Alcohol metílico	Calentando a b.m. se observa un anillo ligeramente pardo a los 30 segundos.
2	Alcohol etílico	Calentando a b.m. se observa un anillo ligeramente pardo a los 30 segundos.
3	Alcohol propílico-n	En frío se forma un anillo pardo. Calentando a b.m. la coloración se intensifica.
4	Alcohol isopropílico	En frío: anillo rojo brillante que penetra en la zona sulfúrica. Calentando a b.m.: la misma reacción pero más rápida e intensa.
5	Alcohol butílico	En frío se observa un anillo pardo. Calentando a b.m. se obtiene una coloración marrón y se observa una nube blanquecina.
6	Alcohol isobutílico	En frío se observa inmediatamente un anillo marrón. Calentando a b.m. la coloración marrón se intensifica; nube blanquecina.
7	Alcohol amílico	En frío se observa un anillo pardo. Calentando a b.m. la coloración del anillo pasa a la capa sulfúrica.
8	Acetona	Calentando a b.m. se observa un anillo de color amarillo.

## IV

## OXIDACION DEL ISOPROPANOL.

La primera operación de la técnica que se estudia para la valoración del alcohol isopropílico en alcoholes desnaturalizados consiste en la transformación del isopropanol en acetona.

Por oxidación moderada, el alcohol isopropílico se transforma en acetona:



Una oxidación más energética produce ácido acético, ácido oxálico y anhídrido carbónico. En la práctica, en ningún caso se obtiene acetona como único producto de oxidación.

La transformación del alcohol isopropílico en acetona por la acción de diversos oxidantes ha sido utilizada por distintos autores para la determinación cuantitativa del alcohol isopropílico.

Los oxidantes más estudiado son el dicromato de potasio, el permanganato de potasio y el agua de bromo.

Según lo consignan Evans y Sefton (19), Berthelot oxidaba el alcohol isopropílico con cromato de potasio en medio sulfúrico, obteniendo únicamente acetona, como producto de oxidación; cuando la mezcla oxidante era muy concentrada, obtenía los productos de oxidación de la acetona.

En 1912, Hetper (20) oxidaba el alcohol isopropílico con permangato de potasio en solución ácida (fosfórica) y en solución alcalina; desde entonces se han estudiado otros agentes oxidantes; en todos los casos la oxidación no se detiene en la transformación cuantitativa del isopropanol en acetona, sino que se originan a la vez oxidaciones secundarias.

En el caso de los alcoholes desnaturalizados, el problema se complica aún más por la presencia de etanol y de otras sustancias que entran en su composición.

#### Resumen de los oxidantes más empleados.

##### Dicromato de sodio.-

E.C.Wagner (21) ha hecho un estudio de la oxidación del alcohol isopropílico con este oxidante, determinando el rendimiento de la acetona formada.

En síntesis, el método que empleó consistía en agregar a una solución acuosa caliente de isopropanol, una solución de dicromato de sodio en medio sulfúrico, recogiendo la acetona que destilaba. El rendimiento de acetona obtenido fué solamente de 75-85 por ciento del teórico. Numerosas modificaciones de este método son utilizadas por diversos autores para transformar en acetona el isopropanol contenido en las mezclas alcohólicas.

La técnica general consiste en mezclar en un frasco algunos mililitros de la solución alcohólica que contiene el isopropanol con ácido sulfúrico y dicromato de potasio en polvo. El frasco está conectado a un pequeño refrigerante; se destila y la acetona formada se dosa

en los primeros mililitros del destilado.

Se han descrito en la bibliografía (22) diversas modificaciones de este método.

#### Permanganato de potasio.-

Evans y Sefton (23) estudiaron la oxidación del isopropanol con permanganato de potasio en medio alcalino. Estos autores determinaron la relación entre la alcalinidad inicial y el carácter y cantidad de los productos formados; la relación de la temperatura con el carácter y cantidad de los productos de oxidación y el curso de la oxidación del isopropanol.

El método que usaron consistía en lo siguiente: hacían caer sobre la mezcla oxidante (permanganato de potasio e hidróxido de potasio) gota a gota, la solución de isopropanol hasta observar una coloración muy débil del permanganato; lo dejaban en reposo una noche; al día siguiente, por adición de dos gotas de la solución de isopropanol, la coloración debía desaparecer. En estas condiciones se tenía la certeza de no haber agregado exceso de alcohol isopropílico. Terminada la reacción, filtraban el bióxido de manganeso formado, en atmósfera de aire libre de anhídrido carbónico. El filtrado era llevado a volumen y se analizaba.

Realizaron diversos ensayos variando la alcalinidad y la temperatura. De sus experiencias resulta lo siguiente:

1) El alcohol isopropílico se oxida a anhídrido carbónico, ácido acético y ácido oxálico a 25°, 50° y 75° C.

2) Cuando se trabaja con baja alcalinidad se obtiene acetona en cantidades medibles, 25° C. y a 50° sólo hay trazas de acetona.

3) Con una alcalinidad mayor de 2,12 gramos por litro de hidróxido de potasio no se forma acetona.

Otros autores (24) oxidan el alcohol isopropílico con permanganato de potasio en medio ácido.

#### Agua de bromo.-

Sobre este oxidante, empleado en la técnica que se propone en este trabajo, se tratará el estudio en un capítulo especial.

#### Otros agentes oxidantes.-

Se describe además en la bibliografía, la oxidación del isopropanol con ácido nítrico diluido con peróxido de sodio, con agua oxigenada. Según los distintos autores, estos agentes oxidantes, ensayados en diversas condiciones, no han dado resultados satisfactorios.

Se menciona también la oxidación anódica del alcohol isopropílico, con ánodo de platino. Seguramente este método es de limitado valor para fines analíticos.



## V

## OXIDACION DEL ISOPROPANOL CON AGUA DE BROMO.

El agua de bromo ha sido empleada como oxidante del alcohol isopropílico por Adams y Nicholls, cuyo método para la determinación del isopropanol en mezclas alcohólicas, fué aprobado en 1933 como método oficial en las Oficinas Químicas Nacionales.

La técnica de oxidación es la que sigue.

Se lleva la mezcla alcohólica a una graduación de 10 por ciento en volumen de alcohol total; se toman 10 ml de dicha dilución en un tubo de ensayo y se le agregan 5 ml de agua saturada de bromo. Se tapa el tubo ligeramente y se deja en reposo al abrigo de la luz directa y en lugar fresco durante seis horas o una noche (1).

En el trabajo que presentamos, también se utilizó como oxidante agua de bromo saturada, a temperatura ambiente. La ventaja de este oxidante consiste en que la reacción colorimétrica para la determinación del isopropanol oxidado, puede realizarse en la misma solución en que se efectuó el tratamiento con agua de bromo, sin previa filtración (método del permanganato) ni destilación (método del dicromato).

Según Adams y Nicholls "la proporción de acetona producida por este método, de una cantidad dada de alcohol isopropílico, en un tiempo dado y bajo condiciones similares parece ser constante".

Estos autores, en su grabajo original (25) no han

precisado las condiciones en que la oxidación del isopropanol por el agua de bromo puede considerarse cuantitativa; tampoco hacen referencia a la acción del bromo sobre los demás componentes de las mezclas alcohólicas.

Con el fin de aclarar estos problemas se realizó un estudio sobre la velocidad de oxidación del agua de bromo, con etanol, con isopropanol y con acetona en las condiciones que se detallan en la parte experimental.

Simultáneamente se realizaron ensayos cualitativos para controlar la marcha de la reacción y para identificar productos secundarios formados en la misma. En la oxidación del isopropanol se investigó la presencia de acetona y del exceso de alcohol isopropílico con aldehído salicílico en medio alcalino y el isopropanol con aldehído meta-nitro-benzoico en ácido sulfúrico. En la oxidación del etanol, se investigó la presencia de aldehído mediante el reactivo de Schiff. Además en las tres series de oxidación se efectuaron periódicamente titulaciones de la acidez mediante hidróxido de sodio 0,1 N libre de carbonatos.

En la parte experimental se expone la técnica de la oxidación, los resultados obtenidos y las conclusiones que de ellos se deducen.

Estudio de la velocidad de oxidación con agua de bromo de los siguientes compuestos:

- I. Isopropanol en solución acuosa.
- II. Acetona en solución acuosa.
- III. Etanol en solución acuosa.

Soluciones empleadas.-

I. Isopropanol en solución acuosa.- 20,00 ml de isopropanol "Eastman-Kodak" se mezclaron con 1.000 ml de agua destilada. Esta dilución corresponde aproximadamente a la de un alcohol desnaturalizado con 2 por ciento de isopropanol.

Constantes del isopropanol empleado:

Peso específico 15°/ 15° C: 0,7943

Peso específico 15°/ 4° C: 0,7936 (calculado) ; corresponde a 98,5 por ciento de isopropanol (18).

II. Acetona en solución acuosa.- 20,00 ml de acetona anhidra "Baker" se mezclaron con 1.000 ml de agua destilada.

III. Alcohol etílico libre de aldehídos (26).

Peso específico a 15°/ 15° C: 0,8155; corresponde a 95,2 por ciento en volumen. El alcohol etílico libre de aldehídos se preparó según la siguiente técnica:

1a. etapa.- Tratamiento con acetato de plomo en medio alcalino.

Se parte de alcohol etílico de tipo " buen gus-

to de  $95^{\circ}$  aproximadamente. A un litro de este alcohol se le mezcla una solución de 2,5 gramos de acetato de plomo cristalizado ( $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Pb}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) en 5 ml de agua destilada, luego se agita para homogeneizar la solución. A continuación se añade lentamente y sin agitar, una solución de 5 gramos de hidróxido de potasio en 25 ml de alcohol etílico. Esta solución alcalina se obtiene calentando a baño maría el hidróxido de potasio con el etanol, luego se deja enfriar antes de incorporarla a la solución alcohólica de acetato de plomo.

Transcurrida una hora de reposo, se agita energicamente y se deja una noche. Luego se decanta cuidadosamente y se destila desechando la primera y la última fracción de 100 ml cada una que se reservan para repetir el tratamiento.

El etanol obtenido de esta manera contiene todavía pequeñas cantidades de acetaldo como lo prueba el reactivo de Schiff.

### 2a. etapa Tratamiento con el clorhidrato de meta-fenilendiamina.

A dos litros de etanol obtenido con el tratamiento anterior se agregan 5 gramos de clorhidrato de meta-fenilendiamina de buena calidad dejando una noche en reposo a la temperatura ambiente. A continuación se hierve a reflujo durante 4 - 5 horas destilando después lentamente para desechar la primera fracción de 100 ml y la última porción de 200 ml. La fracción media no contiene aldehídos y no reacciona con el reactivo de Schiff.

- IV. Solución 0,1 N de tiosulfato de sodio de factor conocido.
- V. Solución acuosa de yoduro de potasio al 10 por ciento.- Se empleó yoduro de potasio "Rhône Poulenc"
- VI. Solución de almidón al 1 por ciento (Baker).
- VII. Agua de bromo.- Se preparó disolviendo bromo "Purest" en agua destilada a temperatura ambiente. La solución saturada contiene 4,41 gramos de bromo por ciento ( a la temperatura de  $24^{\circ}5$  C); su acidez en ácido bromhídrico es de 1,42 gramos por ciento.

Titulación de las soluciones volumétricas empleadas.

I. Tiosulfato de sodio 0,1 N.

Solución patrón de bicromato de potasio "Schering-Ingelheim": pesado = 8,0107 gramos (doble) previamente desecado en estufa durante una hora a  $160^{\circ}$  C y enfriado sobre anhídrido fosfórico; se disolvieron en agua destilada hasta 1.000 ml.

Volumen de esta solución empleada en la titulación: 24,96 ml (pipeta recalibrada).

Solución de tiosulfato de sodio gastada en la titulación:

a) 38,20 ml

b) 38,20 ml

Promedio: 38,20 ml

Temperatura:  $23^{\circ}8$  C

Factor: 1,069

Contralor del factor en los días sucesivos  
que se desarrollaron los ensayos.

<u>Fecha</u>	<u>tiosulfato</u> ml	<u>temperatura</u>	<u>factor</u>
17.11.47	38,20	23° 8 C	1,069
18.11.47	38,20	24° 5 C	1,069
19.11.47	38,13	24° 5 C	1,070
20.11.47	38,15	23° 5 C	1,070

II. Agua de bromo.

Volumen de agua de bromo empleado en la titulación: 10 ml

<u>Fecha</u>	<u>tiosulfato</u> ml	<u>temperatura</u>	<u>gramos por</u> <u>ciento de bromo</u>
14.11.47	51,62	24° 5 C	4,41
17.11.47	51,65	24° 5 C	4,41
19.11.47	53,50	23° C	4,57
20.11.47	53,70	23° C	4,58

III. Dilución del agua de bromo empleada en las oxidaciones: 250 ml de agua de bromo saturada (4,41 g por ciento) se diluyeron con 500 ml de agua destilada.

Titulación.- Volumen de solución empleado en la titulación: 24,96 ml (pipeta recalibrada).

<u>Fecha</u>	<u>ml tiosulfato</u>	<u>temperatura</u>	<u>gramos por ciento de bromo</u>
18.11.47	36,70	24° 5 C	1,25
19.11.47	36,55	23° 5 C	1,25
20.11.47	36,40	23° 5 C	1,23

IV. Titulación de la acidez del agua de bromo saturada

(4.41 gramos por ciento de bromo).- A 10 ml de agua de bromo se agregaron 50 ml de agua destilada y se llevó a ebullición suave hasta descoloración. Una vez frío se tituló con solución 0,1 N de hidróxido de sodio, factor 0,917, libre de carbonatos:

ml de hidróxido de sodio gastados en la titulación:

a) 19,08

b) 19,10

Acidez en ácido bromhídrico: 1,42 gramos por ciento.

V. Titulación de la acidez de la solución de 250 ml de agua de bromo saturada (4,41 g por ciento de bromo) diluidos con 500 ml de agua destilada.

<u>Fecha</u>	<u>ml hidróxido de sodio. Factor 0,917</u>	<u>acidez en g por ciento de ác. bromhídrico</u>
19.11.47	6,30	0,46
20.11.47	6,30	0,46

### Técnica de la oxidación.

En un matraz aforado se diluyen 50 ml de las soluciones patrón de isopropanol, acetona y etanol de 95° libre de aldehídos, respectivamente, a 500 ml con agua destilada; 250 ml de agua de bromo saturada, medidos en matraz aforado se vierten en un frasco limpio y seco de color de caramelo de 1.000 ml. Las soluciones se depositan en un baño de agua a temperatura prácticamente constante, 48 horas.

Oxidación.— Se vierte la solución de isopropanol sobre el agua de bromo empezando a computarse el tiempo cuando se hubo agregado toda la solución. Se agita el frasco y se saca inmediatamente una muestra mediante una pipeta de 25 ml y se deposita en un erlenmeyer de tapa esmerilada que contiene 30 ml de solución de ioduro de potasio al 10 por ciento (exceso). Se anota el tiempo que coincide con el escurrimiento total de la pipeta dentro del ioduro de potasio.

El iodo liberado se titula con solución de tiosulfato de sodio 0,1 N usando solución de almidón como indicador.

Las muestras que siguen se tomaron en la forma que se indica en los cuadros respectivos.

Los ensayos cualitativos de isopropanol y de acetona que figuran en la tabla de la oxidación del alcohol isopropílico se realizaron de la siguiente manera: a la mezcla previamente titulada se agregó carbonato de



calcio precipitado y se destilaron unos 10 ml en el alambique de Salleron; en el destilado se efectuó la identificación de acetona con aldehído salicílico en medio alcalino y de isopropanol con aldehído meta-nitro-benzpico en medio sulfúrico.

A. Reacción alcohol isopropílico-agua de bromo.

Muestra	Tiempo de reacción en minutos	Ticoulfate 0,1 N. Factor: 1,069 ml	Temperatura °C	Observaciones cualitativas en los destilados.
1	2	36,05	24	-
2	4	35,86	24	-
3	6	35,49	24	-
4	23	34,18	24	-
5	32	33,67	24	Isopropanol ---
6	48	32,56	24	-
7	64	31,58	24	Isopropanol --
8	82	31,37	24	-
9	89	31,12	24	Isopropanol -- Acetona --
10	106	30,70	24,5	-
11	123	30,29	24,5	Isopropanol -- Acetona ----
12	135	30,03	24,5	Isopropanol -- Acetona ----
13	152	29,69	24,5	-
14	193	29,13	24,5	Isopropanol --
15	250	28,73	25	-
16	330	28,30	25	Isopropanol (-) Acetona ----
17	355	28,13	25	-
18	480	27,88	25,5	Isopropanol: vestigios. Acetona ----

Muestra	Tiempo de reacción en minutos	Tiosulfato 0,1 N. Factor: 1,069 ml	Temperatura °C	Observaciones cualitativas en los destilados.
19	555	27,78	25,5	-
20	1369	27,02	24,5	-
21	1494	26,78	24,5	-
22	1627	25,48	24,5	-
23	2859	25,50	22	-
24	4196	24,63	22	-
25	4362	24,25	22	-

Titulación de la acidez en los productos de oxidación del isopropanol.

Procedimiento.— 25 ml del producto de oxidación se titulan con tiosulfato de sodio 0,1 N y se agrega un ligero exceso. Se titula luego con hidróxido de sodio 0,1 N, factor: 0,917 (biftalato de potasio) en presencia de fenolftaleína.

Titulación en la muestra N°	Fecha de la titulación con tiosulfato.	Fecha de la titulación con hidróxido de sodio	Hidróxido de sodio. ml	Acidez. g de H en 100 ml de oxid.
22	18.11.47	18.11.47	22,50	0,00825
23	19.11.47	20.11.47	22,98	0,00843
24	20.11.47	20.11.47	23,80	0,00873
25	20.11.47	20.11.47	23,86	0,00876

Al principio, la reacción es relativamente rápida; sin embargo, después de ocho horas se observan todavía vestigios de isopropanol en el destilado.

A la temperatura de 25° C aproximadamente, y en presencia del exceso de bromo que se indica, la transformación del alcohol isopropílico en acetona puede considerarse prácticamente terminada al cabo de 10 - 12 horas; la reacción continúa luego lentamente debido a reacciones secundarias, como ser la del bromo con la acetona formada; en la última etapa de la reacción se observa también un aumento paulatino de la acidez de la solución.

Adams y Nicholas, en su trabajo original, indican un tiempo de oxidación de 3 a 6 horas en frío, sin precisar la temperatura.

Los ensayos de oxidación realizados a una temperatura de 0° aproximadamente (heladera) siempre con las concentraciones señaladas, demuestran que la reacción es excesivamente lenta a esa temperatura; en cambio a temperaturas superiores a la ambiente, cerca de 45° C, la velocidad de reacción es notablemente mayor. A temperaturas superiores existe el peligro de pérdidas de la acetona formada y del agente oxidante.

Reacción acetona - agua de bromo.

Muestra Nº	Tiempo de reac- ción en minutos	Tiosulfato 0,1 N. Factor: 1,069 ml	Temperatura ° C
1	2	36,90	24,5
2	4	36,96	24,5
3	8	36,97	24,5
4	25	36,90	24,5
5	87	36,78	24,5
6	174	36,82	24,5
7	273	36,80	24,5
8	1425	35,89	22
9	1698	35,83	22
10	2845	35,58	22
11	3044	35,18	22
12	4157	33,95	22
13	4173	33,88	22
14	5598	33,42	22
15	8635	31,00	22
16	12835	29,40	23,5

Titulación de la acidez en los productos de  
oxidación de la acetona.

Titulación en la muestra Nº	Fecha de la titulación con tiosulfato.	Fecha de la titulación con hidróxido de sodio	Hidróxido de sodio gastado. ml	Acidez. g de H en 100 ml de oxid.
13	20.11.47	20.11.47	14,60	0,00535
14	20.11.47	20.11.47	14,48	0,00531
15	20.11.47	20.11.47	14,65	0,00537
16	21.11.47	21.11.47	14,68	0,00537

En condiciones similares, la reacción de la acetona con el agua de bromo es mucho más lenta que la del isopropanol.

Esta reacción podría tener el carácter de una bromación de la acetona y (o) de una oxidación de la acetona o de los productos de su bromación.

Reacción alcohol etílico - agua de bromo.

<u>Muestra</u> Nº	<u>Tiempo</u> en minutos	<u>Tiosulfato</u> 0,1 N. F=1,070	<u>Temperatura</u> °C
1	2	36,42	22
2	4	36,26	22
3	11	35,80	22
4	17	34,28	22
5	26	32,70	22
6	33	31,85	22
7	48	29,35	22
8	60	27,80	22
9	76	25,75	22
10	114	22,20	22
11	157	19,33	22
12	308	10,83	22
13	483	6,28	22,3
14	1430	1,54	22
15	1680	1,00	22
16	2080	0,10	22
17	4803	0,00	22

Titulación de la acidez en los productos de oxidación del etanol.

Titulación en la muestra N°	Fecha de la titulación con tiosulf.	Fecha de la titulación con NaOH	Hidróx. sodio n gastado ml	Acidez en g de H en 100 ml de oxid.
12	19.11.47	20.11.47	55,00	0.0202
14	20.11.47	20.11.47	64,40	0,0236
15	20.11.47	20.11.47	65,00	0,0238
16	21.11.47	21.11.47	67,00	0,0246

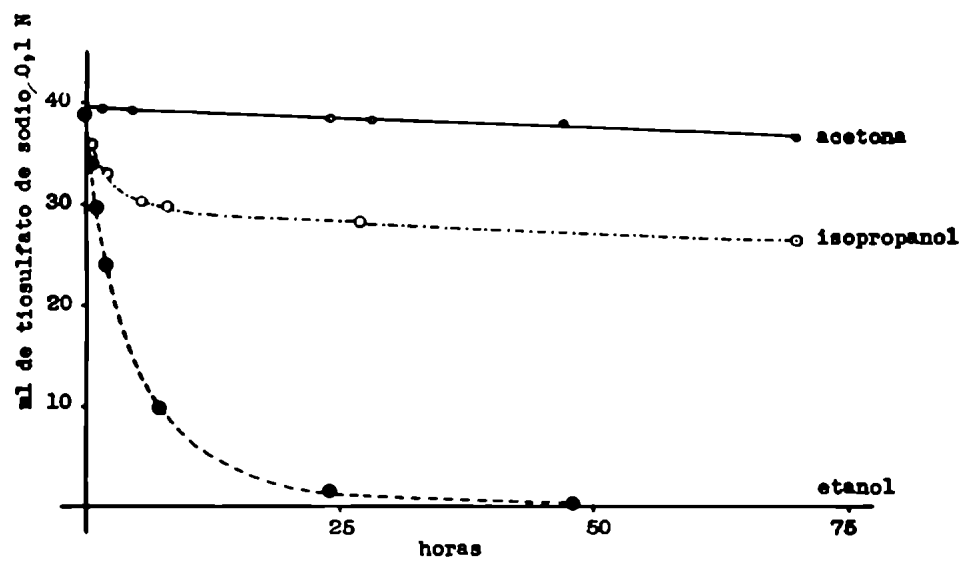
La reacción del agua de bromo con el alcohol etílico procede mucho más rápidamente que las correspondientes con el isopropanol y la acetona. Debe hacerse presente que la concentración molar del etanol es más elevada que la del isopropanol y de la acetona en los casos estudiados anteriormente.

Entre los productos de oxidación se caracterizó el aldehído acético ( reactivo de Schiff).

Se observó además un aumento notable de la acidez.

La cantidad de etanol empleada es suficiente para absorber todo el bromo agregado.

DIAGRAMA N°I



Oxidación de acetona, isopropanol y etanol mediante agua de bromo



### Conclusiones

Los mecanismos de las reacciones del agua de bromo, con los alcoholes etílico e isopropílico y con la acetona son muy complejos. Estas reacciones pueden tener el carácter de bromaciones y de oxidaciones; además, el exceso de halógeno puede actuar sobre los productos de las reacciones primarias.

Observaciones análogas se han hecho, sustituyendo el agua de bromo por otros oxidantes. La concentración del agua de bromo saturada, no es constante debido a la variación del coeficiente de solubilidad a las distintas temperaturas, lo cual influye sobre las velocidades de las distintas reacciones. Además, la velocidad de reacción, depende notablemente de la temperatura.

Respecto a la absorción de bromo, el alcohol etílico es la sustancia que consume la mayor parte del bromo empleado.

El alcohol isopropílico, en la primera etapa de la reacción se transforma en acetona. Sin embargo, hay poca seguridad analítica acerca del momento en que termina esta etapa; por otra parte, la acetona formada reacciona lentamente con el exceso del halógeno. No existe hasta la fecha, un oxidante específico para el isopropanol en mezclas etanólicas y en presencia de otros desnaturalizantes.

Debido a esta circunstancia, en la técnica para la valoración del alcohol isopropílico en los alcoho-

les desnaturalizados se indica la comparación analítica con alcoholes "tipo" cuya composición corresponde a las fórmulas oficiales de desnaturalización de alcoholes. En todas las fases del proceso analítico, estos alcoholes "tipo" deben tratarse idénticamente que los alcoholes a analizar. Solamente de esta manera pueden esperarse resultados comparables.

## VI

## IDENTIFICACION DE LA ACETONA.

En el capítulo anterior se ha tratado el problema de la oxidación del isopropanol a acetona; corresponde ahora estudiar la identificación y la valoración de la acetona formada.

Existen, descritas en la bibliografía, varias reacciones para la identificación y dosaje de acetona en mezclas alcohólicas. Dado que la segunda operación de la técnica que se desarrolla en este trabajo consiste en una valoración del isopropanol oxidado, basándose en su transformación en acetona, se han estudiado algunas reacciones cualitativas recomendadas para la identificación de la acetona.

Los reactivos usados fueron los siguientes:

- 1). Solución de sulfato mercurico (Reacción de Denigés).
- 2). Solución de iodo e hidróxido de potasio (Reacción del yodoformo).
- 3). Solución de nitroprusiato de sodio y ácido acético (Reacción Legal-Imbert).
- 4). Solución de 2-4 dinitro-fenil-hidrazina y ácido clorhídrico.
- 5). Solución de aldehído o-nitrobenzoico en medio alcalino.
- 6). Solución de aldehído salicílico en medio alcalino.
- 7). Solución de vainillina en medio alcalino.

En estos ensayos se aplicaron técnicas macroquímicas. Indudablemente; para resolver determinados pro-

blemas se podría aumentar la sensibilidad de estas reacciones y los resultados obtenidos con las soluciones ensayadas de acetona en solución acuosa o hidro-alcohólica.

En el cuadro siguiente se han reunido las concentraciones límites aproximadas de isopropanol que se identificaron con seguridad mediante las reacciones ensayadas.

Reactivo empleado	Sensibilidad observada. g de acetona en ml de disolvente.	Técnica
1. Denigés: 5 g de OHg amarillo suspendidos en 40 ml de agua; luego agregar 20 ml de H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> concentrado y 20 ml de agua. (27).	1:10.000 (H <sub>2</sub> O)	1 ml de la solución se mezcla con 5 ml de reactivo; calentar exactamente 3 minutos a baño maría hirviente.
2. Solución de iodo 0,02 N en KOH N (28)	1:25.000 (H <sub>2</sub> O) (enturbiamiento) 1:50.000 (H <sub>2</sub> O) (olor)	1 ml de la solución acotónica se mezcla con 0,5 ml de iodo 0,02 N y luego con 0,1 ml de KOH N.
3. Partes iguales de nitroprusiato acuoso al 10% en ácido acético glacial. NH <sub>3</sub> OH al 25 % (29).	1:25.000 (H <sub>2</sub> O) 1:25.000 (etanol de 95%).	1 ml de la solución acotónica se mezcla con 0,5 ml de la solución acética de nitroprusiato. Luego agregar cuidadosamente 1 ml de NH <sub>3</sub> . Observar el anillo en la zona de contacto y la coloración de la solución.

Reactivo empleado	Sensibilidad observada. g de acetona en ml de disolvente.	Técnica
4. Solución saturada y filtrada de 2-4 di-nitrofenilhidrazina en HCl N (30).	1:7.000 (H <sub>2</sub> O) Una hora a temperatura ambiente.	1 ml de la solución acetónica se mezcla con 1 ml de reactivo. Observar la formación del precipitado amarillo o de enturbiamiento.
5. Aldehído o-nitrobenzoico al 1 % en etanol de 50° NaOH al 30 % p/p (25).	1 : 500 (H <sub>2</sub> O)	1 ml de solución acetónica se mezcla sucesivamente con 1 ml de la solución alcohólica de aldehído o-nitrobenzoico y 0,5 ml de álcali. A los 20 minutos se extrae con 2 ml de benceno.
6. Solución de aldehído salicílico al 10 % en etanol de 95°. KOH al 40 % p/p (31)	1:50.000	1 ml de la solución acetónica se mezcla con 0,5 ml de la solución de aldehído salicílico y con 0,5 ml del álcali; calentar a baño maría, 70° C, 1 minuto.
7. Solución de vainillina al 10% en etanol de 95°. KOH al 40 %. (32).	1:50.000 (24 horas).	1 ml de la solución acetónica se mezcla con 0,5 ml de la solución alcohólica de la vainillina y 0,5 ml de KOH al 40 %. Calentar a baño maría, 70°, 2 minutos.

### Observaciones

Técnica.- Los ensayos se efectuaron en tubos de ensayo de vidrio Pyrex con tapones de corcho parafinado. En todos los casos se realizaron ensayos en blanco. Se aceptó como límite de sensibilidad la concentración de la solución de acetona para la cual se observaron todavía ligeras diferencias con el correspondiente ensayo en blanco.

El disolvente comúnmente usado en estos ensayos fué agua destilada; en algunos casos soluciones hidroalcohólicas.

Varias de las reacciones descritas son de desarrollo lento; en estos casos se anotó el tiempo en horas.

Los reactivos usados fueron de preparación reciente.

I. Reactivo de Denigés.- En la preparación de este reactivo se usó la técnica oficial del A.O.A.C. (27).

Para el problema en estudio, la sensibilidad de esta reacción es suficiente. Además, la técnica es cómoda y rápida. En cambio, el reactivo es de poca especificidad; muchas sustancias, tales como alcoholes superiores, aldehído acético, etc. interfieren en la reacción. Por otra parte, se observó que el alcohol isopropílico químicamente puro no reacciona con el reactivo de Denigés (33).

II. Iodo en medio alcalino.- La clásica reacción de Lieben ha experimentado numerosas modificaciones tendientes a aumentar su sensibilidad y especificidad. Estas

modificaciones se refieren a variaciones del pH de las soluciones y a la composición de los reactivos.

La sensibilidad de la reacción es notable, mientras que la especificidad es reducida. La acetona y el alcohol isopropílico reaccionan más rápidamente que el etanol (28).

La reacción no es apropiada para la colorimetría si bien el iodoformo precipitado da una reacción rojo-violeta con la resorcina en medio alcalino.

III. Reactivo de Legal (nitroprusiato).- También este reactivo, modificado varias veces, se ha estudiado especialmente, en la investigación de la acetona en la orina de los diabéticos.

El reactivo presenta el inconveniente de su escasa estabilidad. La reacción "al anillo" permite una segura identificación de la acetona, pero no se presta para la colorimetría cuantitativa.

IV. 2-4 di-nitro-fenilhidrazina.- Como reactivo cualitativo para la acetona, la 2-4 di-nitro-fenilhidrazina no puede considerarse ni muy sensible ni muy específica debido a la solubilidad apreciable de la 2-4 di-nitro-fenilhidrazina en alcohol etílico y otros disolventes.

El reactivo se presta bien para la separación segura de la acetona mezclada con otras sustancias; otras cetonas dan reacciones similares. Hay pocas posibilidades para valoraciones colorimétricas

con este reactivo, debido a las propiedades físico-químicas del compuesto formado con la acetona.

V. Aldehído o-nitro-benzoico.- Este reactivo, recomendado frecuentemente para la identificación de la acetona en orina, es utilizado en la técnica de Adams y Nicholls, posteriormente adoptada por las Oficinas Químicas Nacionales, para la valoración del isopropanol oxidado contenido en los alcoholes desnaturalizados.

Esta técnica consiste en oxidar con agua de bromo el alcohol desnaturalizado a ensayar y condensar la acetona formada con aldehído o-nitro-benzoico en medio alcalino. En esta condensación se origina "índigo" que se compara colorimétricamente con la coloración producida por soluciones tipo de isopropanol que se someten a la misma operación analítica.

Se observa que entre los reactivos estudiados el aldehído o-nitro-benzoico es precisamente el menos sensible para la identificación de la acetona o del isopropanol oxidado. Esta observación la confirman, por otra parte, varios autores (34).

Al aplicar en la práctica este método, se encontraron varios inconvenientes que disminuyen sensiblemente su valor analítico; además; el reactivo es excesivamente caro y, en la actualidad, sólo se consigue con dificultad. La coloración que se desarrolla no se presta bien para la comparación colorimétrica;



en los alcoholes desnaturalizados que además de isopropanol contienen otros desnaturalizantes como hidrocarburos, aceite de pino o trementina, la dilución con agua produce soluciones turbias que obstaculizan cualquier método colorimétrico. El método oficial argentino recomienda en estos casos el tratamiento con carbón activado. En la práctica este método resulta poco eficaz; además siempre hay peligro de pérdidas por adsorción lo cual se reflejaría, naturalmente, sobre el resultado analítico. Esta turbidez se ha tratado de compensar agregando una pequeña cantidad de hidrocarburos a las soluciones tipo de isopropanol con las cuales se hace la comparación colorimétrica al final de la operación.

En estas condiciones también las soluciones tipo produjeron soluciones turbias; no obstante, la turbidez no es idéntica a la de las muestras a analizar, de modo que no se mejora la dificultad analítica.

Más interesante es la extracción del índigo formado mediante un volumen definido de cloroformo o de toluol, para efectuar a continuación la comparación colorimétrica en el extracto clorofórmico bencénico o toluénico (35). En lo que se refiere al empleo del cloroformo debe observarse que únicamente debe emplearse el cloroformo "pro analisis" en la extracción del índigo; con frecuencia el cloroformo obtenido por cloración de la acetona en medio alcalino, contiene todavía

ciertas cantidades de la materia prima, la que asu vez reaccionaría con el aldehído o-nitro-benzoico, indicando equivocadamente la presencia de elevadas cantidades de isoropropanol en la muestra a analizar. Por otra parte, sólo el indigo "naciente" se extrae fácilmente con el cloroformo y la extracción no es cuantitativa practicando una sola extracción lo que se explica fácilmente por el estado físico-químico de la molécula del indigo y disminuye el valor práctico de la modificación. La situación empeora todavía empleando para la extracción el benceno o el tolueno; con estos disolventes, raras veces se obtienen soluciones límpidas del indigo. Generalmente el disolvente orgánico es incoloro o poco coloreado, observándose en cambio, enriquecimiento del colorante en la zona de contacto del sistema bifásico. Este fenómeno puede tener cierta importancia en los ensayos cualitativos para aumentar la sensibilidad de una reacción, pero nunca en las valoraciones cuantitativas a base de comparaciones colorimétricas.

Como ventaja principal del método de Adams y Nicholls se ha considerado la especificidad del reactivo, es decir la formación del indigo en la reacción del aldehído o-nitro-benzoico sobre la acetona producida en la oxidación del isopropanol. Sin embargo, el método de Adams y Nicholls que se basa en la técnica conocida de Pentzolt y otros, no posee tal especificidad (34). Las publicaciones de distintos autores (36) confirmaron ampliamente las observaciones realizadas en el desarrollo de este trabajo

es decir, el alcohol etílico puro sometido a las operaciones analíticas de la técnica descrita por Adams y Nicholls da frecuentemente coloraciones azules con el aldehído o-nitro-benzoico, a veces más intensas que las que se producen con el etanol desnaturalizado con isopropanol. De esta manera, los ensayos en blanco necesarios, con etanol puro, carecen de valor analítico. Todos estos inconvenientes observados en la práctica repetida de la técnica de Adams y Nicholls; contribuyeron a dar origen a este estudio.

**VI. Aldehído salicílico.**- Entre los reactivos ensayados en este trabajo el aldehído salicílico indudablemente es el más sensible, de reacción rápida y de notable especificidad. Se trata de un reactivo económico y de fácil preparación. La reacción con la acetona puede efectuarse indistintamente en medio acuoso o hidro-alcohólico. En presencia de la acetona y en medio alcalino se desarrolla una coloración desde anaranjada hasta rojo intenso. La velocidad de reacción depende de la temperatura, de la alcalinidad de la reacción y de la cantidad del reactivo empleado.

**VII. Vainillina.**- La reacción de la acetona con la vainillina se produce de manera similar a la del aldehído salicílico. La velocidad de reacción es algo menor. En condiciones idénticas de tiempo, temperatura y alcalinidad la coloración desarrollada es menos intensa que las observadas con el aldehído salicílico como

reactivo. Vainillina al 10 por ciento en solución etanólica de 50° produce coloraciones más intensas que en solución etanólica de 95°.

Debe observarse que en el medio fuertemente alcalino, a veces se produce una ligera precipitación del reactivo (fenolato) que desaparece al agitar o diluyendo con agua.

Identificación de acetona.

**Reactivos.**- Solución de aldehído o-nitrobenzoico al 1 por ciento en etanol de 50°.

**Técnica.**- 1,00 ml de la solución tipo de acetona se mezcla con 1,00 ml del reactivo y se agrega 0,5 ml de hidróxido de sodio al 30 por ciento.

**Medio.**- Acuoso.

Ensayo Nº	Composición de los tipos		Dilución g/ml	Observaciones
	Agua ml	Acetona ml		
1 Blanco	1	0	0	Coloración amarilla. A los 20 minutos se agregaron 2 ml de benceno: incoloro.
2	9,5	0,5	1:25	Precipitado. A los 20 minutos se agregaron 2 ml de benceno: coloración azul.!
3	9,8	0,2	1:65	Precipitado. A los 20 minutos se agregaron 2 ml de benceno: coloración azul.!
4	9,9	0,45	1:250	Precipitado. A los 20 minutos se agregaron 2 ml de benceno: coloración azul.!
5	9,95	0,05	1:250	Precipitado. A los 20 minutos se agregaron 2 ml de benceno: coloración azul.!
6	9,975	0,025	1:500	Coloración anaranjada. A los 20 minutos se agregaron 2 ml de benceno: coloración azul.!

!) Las intensidades no son proporcionales a las concentraciones de acetona.

Ensayo Nº	Composición de los tipos		Dilución g/ml.	Observaciones
	Agua ml	Acetona ml		
7	9,99	0,01	1:1.250	Coloración amarilla. A los 20 minutos se agregaron 2 ml de ben- ceno: incoloro.
8	9,995	0,005	1:2.500	Coloración amarilla. A los 20 minutos se agregaron 2 ml de ben- ceno: incoloro.
9	9,997875	0,002125	1:6.700	Coloración amarilla. A los 20 minutos se agregaron 2 ml de ben- ceno: incoloro.
10	9,99875	0,00125	1:10.000	Coloración amarilla. A los 20 minutos se agregaron 2 ml de ben- ceno: incoloro.
11	9,9995	0,0005	1:25.000	Coloración amarilla. A los 20 minutos se agregaron 2 ml de ben- ceno: incoloro.
12	9,99975	0,00025	1:50.000	Coloración amarilla. A los 20 minutos se agregaron 2 ml de ben- ceno: incoloro.

Identificación de la acetona

Reactivo.- 5 g de óxido de mercurio, amarillo se suspenden en 40 ml de agua y se añaden 20 ml de ácido sulfúrico concentrado y 40 ml de agua.

Reacción.- 1,00 ml de la solución tipo de acetona se mezclan con 5,00 ml del reactivo, se calienta a b.m. durante 3 minutos exactamente.

Medio.- Acuoso.

Ensayo Nº	Composición de los tipos		Dilución g/ml	Observaciones	
	Agua ml	Acetona ml			
1 Blanco	1	0	0	Negativo	
2	9,5	0,5	1:25	Precipitado blanco.	
3	9,8	0,2	1:65	"	"
4	9,9	0,1	1:125	"	"
5	9,95	0,05	1:250	"	"
6	9,975	0,025	1:500	"	"
7	9,99	0,01	1:1250	"	"
8	9,995	0,005	1:2500	"	"
9	9,997875	0,002125	1:6700	Se enturbia.	
10	9,99875	0,00125	1:10000	Ligera turbiedad.	
11	9,9995	0,00025	1:25000	Negativo.	
12	9,99975	0,00025	1:50000	"	

Identificación de acetona.

Reacción del iodoformo.- 1,00 ml de la solución tipo de acetona se mezcla con 0,5 ml de solución 0,02 N de iodo y se agrega lentamente 0,1 ml de hidróxido de potasio N.

Medio: Acuoso.

Ensayo Nº	Composición de los tipos		Dilución g/ml	Observaciones
	Agua ml	Acetona ml		
1 blanco	1	0	0	Solución límpida.
2	9,5	0,5	1:25	Tiempo 0: precipitado abundante; olor a iodoformo.
3	9,8	0,2	1:65	Tiempo 0: precipitado abundante; olor a iodoformo.
4	9,9	0,1	1:125	Tiempo 0: precipitado abundante; olor a iodoformo.
5	9,95	0,05	1:250	Tiempo 0: precipitado abundante; olor a iodoformo.
6	9,975	0,025	1:500	Tiempo 0: precipitado abundante; olor a iodoformo.
7	9,99	0,01	1:1250	Tiempo 0: precipitado abundante; olor a iodoformo.
8	9,995	0,005	1:2500	Tiempo 0: precipitado abundante; olor a iodoformo.
9	9,99875	0,00125	1:10000	Tiempo 0: sol. incolora límpida. Después de algunos segundos se enturbia. Olor a iodoformo.



Ensayo Nº	Composición de los tipos		Dilución g/ml	Observaciones
	Agua ml	Acetona ml		
10	9,9995	0,0005	1:25000	Tiempo 0: Solución incolora límpida. Después de cinco mi- nutos se enturbia. Olor a iodoformo.
11	9,99975	0,00025	1:50000	Tiempo 0: solución incolora límpida. Después de 10 minutos no enturbia; débil o- lor a iodoformo. Des- pués de 1 hora: lí- gero precipitado en la superficie.

Identificación de acetona.

Reactivo empleado.- Imbert: 1) mezcla de partes iguales de una solución acuosa de nitroprusiato de sodio a 10 por ciento y ácido acético glacial.  
2) Hidróxido de amonio al 25 por ciento.

Técnica.- 1,00 ml de la solución tipo de acetona se mezcla con 0,5 ml del reactivo de Imbert y con 1,00 ml de hidróxido de amonio al 25 por ciento. El amoniaco se agrega cuidadosamente para que forme una zona alcalina sobre la mezcla. Se observó la formación de un anillo rojovioleta y luego la coloración de la solución.

Medio.- Acuoso.

Ensayo Nº	Composición de los tipos		Dilución g/ml	Observaciones
	Agua ml	Acetona ml		
1 blanco	1	0	0	Coloración amarilla (reactivo).
2	9,5	0,5	1:25	Tiempo 0: reacción inmediata: anillo violeta. Después de 20 horas: la solución presenta coloración rojo oscura.
3	9,8	0,2	1:65	Tiempo 0: reacción inmediata: anillo violeta. Después de 20 horas: la solución presenta coloración rojo oscura.
4	9,9	0,1	1:125	Tiempo 0: reacción inmediata: anillo violeta. Después de 20 horas: coloración rosada de la solución.
5	9,95	0,05	1:250	Tiempo 0: reacción inmediata: anillo violeta. Después de 20 horas: coloración rosada de la solución.
6	9,975	0,025	1:500	A los pocos segundos se forma un anillo violeta.

Ensayo Nº	Composición de los tipos		Dilución x/ml	Observaciones
	Agua ml	Acetona ml		
7	9,99	0,11	1:125	A los pocos segundos se forma un anillo violeta.
8	9,999	0,001	1:2500	A los pocos segundos se forma un anillo débil de color violeta. Después de 20 horas: coloración más intensa que el blanco.
9	9,99875	0,00125	1:20000	A los pocos minutos débil anillo violeta. Por agitación: coloración violácea. Después de 20 horas: coloración más intensa que el blanco.
10	9,9995	0,0005	1:25000	A los pocos minutos: anillo dudoso. Por agitación: coloración ligeramente más intensa que el blanco. Después de 20 horas: coloración ligeramente más intensa que el blanco.
11	9,99975	0,00025	1:50000	Después de algunos minutos: reacción dudosa; coloración ligeramente más intensa que el blanco. Después de 20 horas: coloración semejante al blanco.

Identificación de acetona.

**Reactivo empleado.**- Imbert: 1) mezcla de partes iguales de una solución acuosa de nitroprusiato de sodio a 10 por ciento y ácido acético glacial.

2) Hidróxido de amonio al 25 por ciento.

**Técnica.**- 1,00 ml de la solución tipo de acetona se mezcla con 0,5 ml del reactivo de Imbert y con 1,00 ml de hidróxido de amonio al 25 por ciento. El amoníaco se agrega cuidadosamente para que forme una zona alcalina sobre la mezcla. Se observó la formación de un anillo rojo-violeta y luego la coloración de la solución.

**Medio.**- Etanólico.

Ensayos Nº	Composición de los tipos		Dilución g/ml	Observaciones
	Etanol ml	95 Acetona ml		
1 blanco	1	0	0	Coloración amarilla (reactivo). Al cabo de 1 hora se intensifica.
2	9,5	0,5	1:25	Reacción inmediata: anillo violeta intenso.
3	9,8	0,2	1:65	Reacción inmediata: anillo violeta intenso.
4	9,9	0,1	1:125	Reacción inmediata: anillo violeta intenso.
5	9,95	0,05	1:250	Reacción inmediata: coloración menos intensa.
6	9,975	0,025	1:500	Reacción inmediata débil: coloración violeta débil. Luego de 2 minutos: positiva neta.
7	9,990	0,001	1:1250	Reacción positiva, casi inmediatamente.

Ensayo Nº	Composición de los tipos		Dilución g/ml	Observaciones
	Etanol ml	Acetona ml		
8	9,995	0,005	1:2500	Tiempo 0: dudoso; coloración ligeramente más intensa que el blanco.
9	9,99875	0,00125	1:10000	Tiempo 0: dudoso; coloración ligeramente más intensa que el blanco.
10	9,9995	0,005	1:25000	Tiempo 0: dudoso; coloración ligeramente más intensa que el blanco.
11	9,99975	0,000125	1:50000	Tiempo 0: dudoso; coloración ligeramente más intensa que el blanco.

Identificación de acetona.

Reactivo empleado.- Solución saturada de 2-4-di-nitro-fenil-hidrazina en ácido clorhídrico N recién preparada y filtrada.

Técnica.- 1,00 ml de la solución tipo de acetona se mezcla con 1,00 ml del reactivo.

Medio.- Acuoso.

Ensayo Nº	Composición de los tipos		Dilución	Observaciones
	Agua ml	Acetona ml		
1 blanco	1	0	0	Tiempo 0: solución límpida. Después de 20 horas se observan algunos cristales rojos, por precipitación del reactivo.
2	9,5	0,5	1:25	Tiempo 0: precipita inmediatamente. A los 3 minutos flocula.
3	9,8	0,2	1:65	Tiempo 0: precipita inmediatamente. A los 3 minutos flocula.
4	9,9	0,1	1:125	Tiempo 0: precipita inmediatamente. A los 3 minutos flocula.
5	9,95	0,05	1:250	Tiempo 0: precipita inmediatamente. A los 3 minutos flocula.
6	9,975	0,025	1:500	Tiempo 0: precipita inmediatamente. A los 3 minutos flocula.
7	9,99	0,01	1:1250	Tiempo 0: precipita inmediatamente. A los 3 minutos flocula.
8	9,995	0,005	1:2500	Tiempo 0: precipita inmediatamente. A los 3 minutos flocula.
9	9,997375	0,002125	1:6700	Tiempo 0: solución lím-

Ensayo Nº	Composición de los tipos		Dilución g/ml	Observaciones
	Agua ml	Acetona ml		
				pida. A los pocos minutos ligero enturbiamiento. Después de 1 hora: precipitado.
10	9,99875	0.00125	1:10000	Tiempo 0: solución límpida. Después de 1 hora: solución límpida. Después de 20 horas: ligero precipitado amarillo, se observan algunos cristales rojos por precipitación del reactivo.
11	9,9995	0,0005	1:25000	No precipita.
12	9,99975	0,00025	1:50000	No precipita.

Identificación de acetona.

Reactivo empleado.- Solución saturada de 2-4-di-nitro-fenil-hiorazina en ácido clorhídrico recién preparada y filtrada.

Éonico.- 1,00 ml de la solución tipo de acetona se mezcla con 1,00 ml del reactivo.

Medio.- Alcohólico.

Ensayo Nº	Composición de los tipos		Dilución g/ml	Observaciones
	Etanol ml	95 Acetona ml		
1 blanco	1	0	0	Solución límpida amarilla. Por agregado de 1 ml de agua; solución límpida amarilla.
2	9,5	0,5	1:25	Precipita inmediatamente; por agitación se disuelve ( el ppdo. es soluble en alcohol de 95°). Por agregado de 1 ml de agua se enturbia. Dejándolo 4 días en la heladera se forma un ppdo. en el fondo y el líquido sobrenadante toma un color más claro que el blanco.
3	9,8	0,2	1:65	Precipita inmediatamente; por agitación se disuelve (el ppdo. es soluble en alcohol de 95°). Por agregado de 1 ml de agua se enturbia. Dejándolo 4 días en la heladera se forma un ppdo. en el fondo y el líquido sobrenadante toma un color más claro que el blanco.



Ensayo Nº	Composición de los tipos		Dilución g/ml	Observaciones
.	Agua ml	Acetona ml		
4	9,9	0,1	1:125	Precipita inmediatamente; por agitación se disuelve (el ppdo. es soluble en alcohol de 95°). Por agregado de 1 ml de agua se enturbia. Dejándolo 4 días en la heladera se forma un ppdo. en el fondo y el líquido sobrenadante toma un color más claro que el blanco.
5	9,95	0,05	1:250	Precipita inmediatamente; por agitación se disuelve (el ppdo. es soluble en alcohol de 95°). Por agregado de 1 ml de agua se enturbia. Dejándolo 4 días en la heladera se forma un ppdo. en el fondo y el líquido sobrenadante toma un color más claro que el blanco.
6	9,875	0,025	1:500	Precipita inmediatamente; por agitación se disuelve (el ppdo. es soluble en alcohol de 95°). Por agregado de 1 ml de agua se enturbia. Dejándolo 4 días en la heladera se forma un ppdo. en el fondo y el líquido sobrenadante toma un color más claro que el blanco.

Ensayo Nº	Composición de los tipos		Dilución g/ml	Observaciones
	Etanol 95 <sup>o</sup> ml	Acetona ml		
7	9,99	0,01	1:1250	Se enturbia. por agitación se aclara. Por agregado de 1 ml de agua, la solución permanece limpia. Dejado en la heladera 4 días aparece un ppdo. en el fondo.
8	9,995	0,005	1:2500	Ligera turbiedad, por agitación se aclara.
9	9,997875	0,002125	1:6700	Ligera turbiedad, por agitación se aclara.
10	9,99875	0,00125	1:10000	Solución limpia amarilla, por agregado de 1 ml de agua, la solución permanece limpia; después de 4 días en la heladera se forma un ppdo. en el fondo.
11	9,9995	0,0005	1:25000	Solución limpia amarilla, por agregado de 1 ml de agua, la solución permanece limpia; después de 4 días en la heladera se forma un ppdo. en el fondo.
12	9,99975	0,00025	1:50000	Solución limpia amarilla, por agregado de 1,00 ml de agua la solución permanece limpia. No se formó ppdo. luego de permanecer 4 días en la heladera.

Identificación de acetona.

**Reactivo empleado.**- Solución de aldehído salicílico al 10 por ciento en etanol de 95°. Solución acuosa de hidróxido de potasio al 40 por ciento.

**Técnica.**- 1,00 ml de la solución tipo de acetona se mezclan con 0,5 ml del reactivo y con 0,5 ml de hidróxido de potasio al 40 por ciento; se calienta a b.m. (70°C) durante 1 minuto.

Ensayo Nº	Composición de los tipos		Dilución g/ml	Observaciones (1)
	Agua ml	Acetona ml		
1 blanco	1	0	0	Coloración amarilla (reactivo).
2	9,5	0,5	1:25	Coloración roja inten- sa.
3	9,8	0,2	1: 65	Coloración roja inten- sa.
4	9,9	0,1	1:125	Coloración roja inten- sa.
5	9,95	0,05	1:250	Coloración roja inten- sa.
6	9,975	0,025	1:500	Coloración roja inten- sa.
7	9,99	0,005	1:1250	Coloración anaranjada intensa.
8	9,995	0,005	1:2500	Coloración anaranjada intensa.
9	9,997875	0,002125	1:6700	Coloración anaranjada.
10	9,99875	0,00125	1:10000	Coloración anaranjada débil.

(1) Después de 20 minutos se observa una escala de colores desde anaranjado en el ensayo "12" hasta rojo intenso en el "2". El color se intensifica notablemente dejando los ensayos 24 a 48 horas a la temperatura ambiente.

Ensayo Nº	Composición de los tipos		Dilución g/ml	Observaciones
	Agua ml	Acetona ml		
11	9,9995	0,0005	1:25000	Coloración ligeramente anaranjada.
12	9,99975	0,00025	1:50000	Coloración ligeramente más intensa que el blanco.

Identificación de acetona.

Reactivo empleado.- Solución de vainilina al 10 por ciento en etanol de 95°; hidróxido de potasio al 40 por ciento.

Técnica.- 1,00 ml de solución tipo se mezcla con 0,5 ml de hidróxido de potasio al 40 por ciento; se calienta durante dos minutos a b.m.

Medio.- Acuoso.

Ensayo Nº	Composición de los tipos		Dilución g/ml	Observaciones
	Agua ml	Acetona ml		
1 blanco	1	0	0	Coloración amarilla clara (reactivo).
2	9,5	0,5	1:25	Coloración roja intensa.
3	9,8	0,2	1:65	Coloración roja intensa.
4	9,9	0,1	1:125	Coloración roja intensa.
5	9,95	0,05	1:250	Coloración roja intensa.
6	9,975	0,025	1:500	Coloración anaranjada.intensa.
7	9,99	0,01	1:1250	Coloración anaranjada.
8	9,995	0,005	1:2500	Coloración amarilla clara semejante al blanco; después de 1 hora: anaranjada.
10	9,99875	0,00125	1:10000	Coloración amarilla clara semejante al blanco; después de 1 hora: anaranjada.

Ensayo Nº	Composición de los tipos		Dilución	Observaciones
	Agua ml	Acetona ml		
11	9,9995	0,0005	1:25000	Coloración amarilla clara semejante al blanco; después de 1 hora: anaranjada.
12	9,99975	0,00025	1:50000	Coloración amarilla clara semejante al blanco. Después de 24 horas es ligera- mente más oscura que el blanco.

## VII

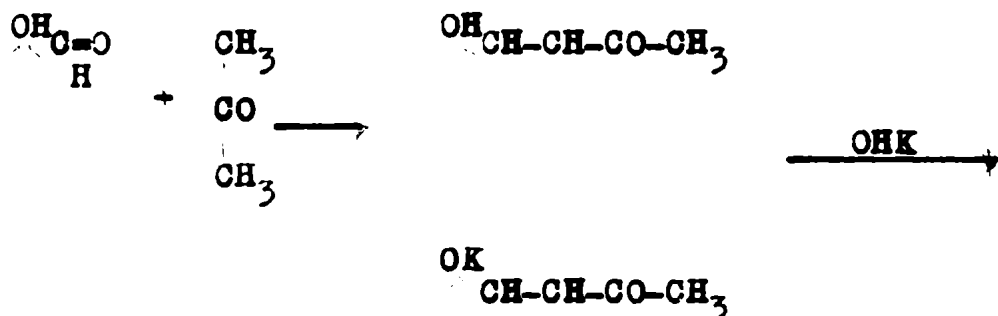
DETERMINACION CUANTITATIVA DEL ALCOHOL  
ISOPROPILICO OXIDADO.

Los resultados satisfactorios obtenidos en la identificación de la acetona con aldehído salicílico y con vainillina en medio alcalino, determinaron el estudio de las condiciones en que esos reactivos podrían utilizarse para la determinación cuantitativa del isopropanol oxidado.

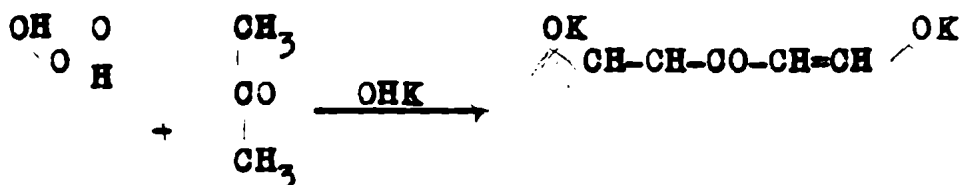
La acetona en presencia de aldehído salicílico o de vainillina y álcali concentrado desarrolla una coloración amarilla oscura a roja intensa que se presta muy bien para la comparación colorimétrica. La reacción, originaria de Fromer y modificada luego por diversos autores, se explica frecuentemente a la determinación de acetona en sangre y en orina de diabéticos.

Se han publicado numerosos trabajos sobre la sensibilidad y especificidad del reactivo y sobre la estructura de la sustancia coloreada formada en la reacción de la acetona con aldehído salicílico en medio alcalino. Especialmente Braunstein (37) y Thomson (38) en 1946 han estudiado este problema.

Thomson consiguió aislar los productos de condensación entre la acetona y el aldehído salicílico. En soluciones relativamente concentradas de acetona, se forma la sal cristalina de la salicil-acetona (aislada):



En soluciones más diluidas de la acetona donde hay un gran exceso de aldehído salicílico se acepta también la formación de disalicil-acetona:



Tanto Braunstein como Thomson describen una serie de compuestos que reaccionan con el aldehído salicílico en condiciones similares a la acetona misma; sin embargo, de sus ensayos resulta que la reacción con la acetona es notablemente más rápida y más intensa que la de los otros compuestos ensayados.

En lo que se refiere a la acetona, Thomson acusa una extraordinaria sensibilidad, hasta 1 : 6.250.000, trabajando en caliente y con gran exceso de álcali y de reactivo. En la misma oportunidad indica sensibilidades considerablemente inferiores para las otras sustancias ensayadas (aldehídos, cetona, ceto-ácidos, ceto,ésteres, etc.).



En cuanto a la identificación de la acetona o de isopropanol oxidado, el aldehído salicílico puede considerarse de alta especificidad; algunos autores hacen constar que la vainillina es todavía más específica (32).

En base a estas reacciones se realizaron numerosos ensayos que comprobaron que los mencionados reactivos pueden aplicarse ventajosamente en la valoración colorimétrica de la dimetil-cetona o del isopropanol previamente oxidado, en soluciones etanólicas. En efecto, la intensidad de las coloraciones desarrolladas son proporcionales a la concentración de la acetona contenida en las soluciones alcohólicas. Los gráficos obtenidos con las lecturas efectuadas en el colorímetro Klett-Summerson son prácticamente líneas rectas.

Además, de los ensayos realizados resulta que no reaccionan con el aldehído salicílico ni con la vainillina en medio alcalino los siguientes compuestos: alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico normal, alcohol butílico, alcohol isobutílico secundario, alcohol amílico, infestante YPF, la trementina, el aceite de pino, el acetato de etilo, la metil-etil-cetona y el aldehído acético, en las concentraciones que corresponden a las fórmulas oficiales de desnaturización o que pueden encontrarse como impurezas en las muestras de alcohol etílico o formarse en la oxidación previa con el agua de bro-

Al efectuar estos ensayos se observó que una muestra de alcohol metílico dió una reacción debilmente positiva. Existen motivos para supóner que esta muestra de metanol provino de la destilación seca de leña y contenía vestigios de acetona. El alcohol metílico "pro analisis" Baker no dió ninguna reacción.

Observaciones similares se efectuaron con distintas muestras de metil-etil-cetona; tambien en estos casos hay que aceptar la presencia de acetona como impureza, dado que una muestra de metil-etil-cetona cuidadosamente fraccionada dió sólo una reacción débil de acuerdo con las experiencias publicadas por Braunstein y Thomson. Esta débil reacción carece de importancia analítica para el problema en estudio, debido a que la metil-etil-cetona no forma parte de las fórmulas de desnaturalización de alcoholes.

El mismo producto puede formarse en la oxidación del alcohol butílico secundario contenido como impureza en los alcoholes desnaturalizados; en muestras preparadas al efecto con alcohol isobutílico, no se observaron inconvenientes analíticos en la valoración de la acetona.

En cuanto al aldehido acético, si su concentración en la muestras alcohólicas a analizar es elevada, puede interferir debido a la resinificación por el álcali del medio. En los alcoholes desnaturalizados ensayados no se tuvo inconveniente al respecto. Por otra parte, el al-

dehido acético podría eliminarse de los alcoholes a analizar mediante alguno de los métodos conocidos, por ejemplo, mediante meta-fenilendiamina.

En la parte experimental se exponen los ensayos realizados para determinar la influencia en la reacción, de la concentración del álcali y del reactivo, de la temperatura, de la presencia de otras sustancias que junto con el alcohol isopropílico integran las fórmulas oficiales de desnaturalización de alcoholes y del diluyente empleado al llevar a un volumen definido para efectuar la comparación colorimétrica.

En base a los resultados obtenidos en esta serie de experiencias y en las de oxidación del isopropanol, se proyectó el siguiente "Método para la determinación del alcohol isopropílico en alcoholes desnaturalizados":

"La determinación analítica del alcohol isopropílico en alcohol desnaturalizado se efectuará por los métodos colorimétricos que se describen a continuación.- Las coloraciones observadas se comparan con las obtenidas simultáneamente y en idénticas condiciones con alcoholes "tipo" cuya composición analítica corresponde exactamente a las fórmulas oficiales en alcoholes desnaturalizados.-

Reactivos necesarios:

1) Solución saturada de agua de bromo.- Se obtiene saturando, a la temperatura ambiente, agua destilada con bromo.- Este solución se conserva en frascos de vidrio

de color caramelo.-

2) Solución alcohólica de vainillina: a) 10 gramos de vainillina (P.F.  $61^{\circ}$ - $82^{\circ}$  C) se disuelven en 100 ml de alcohol etílico de  $95^{\circ}$ . Un reactivo más sensible se obtiene disolviendo 10 gramos de vainillina en 50 ml de alcohol etílico de  $95^{\circ}$  y diluyendo a continuación con agua destilada hasta 100 ml.

b) En lugar de la solución alcohólica de vainillina puede utilizarse también una solución alcohólica de aldehído salicílico que se obtiene disolviendo 10 ml de aldehído salicílico puro en alcohol etílico de  $95^{\circ}$  hasta obtener un volumen total de 100 ml.-

3) Solución de hidróxido de sodio.- 40 gramos de hidróxido de sodio químicamente puro, pobre en carbonatos, se disuelven en unos 60 ml de agua destilada efectuando la operación en recipientes de vidrio álcali-resistente. Se tapa con tapón de caucho y se enfría rápidamente. Por último se diluye con agua destilada hasta un volumen de 100 ml.

4) Alcoholes "tipo".- Procedimiento: a) Preparación de la muestra y de los alcoholes "tipo".-La muestra a ensayar, y por otra parte, el alcohol "tipo" que corresponda, se diluyen con agua destilada hasta obtener una graduación de diez por ciento en volumen.-

En los alcoholes desnaturalizados que además del alcohol isopropílico contienen hidrocarburos como desnaturalizantes, la dilución con agua produce entur-

**Biamiento.-** Estas soluciones no deben tratarse con carbón activado para pérdidas por adsorción.-

b) **Oxidación con bromo.-** 10,00ml de la dilución obtenida de las muestras a analizar y simultáneamente 10,00 ml del alcohol "tipo" se colocan en tubos de ensayo limpios y secos.- A cada tubo se agregan 5,00 ml de agua de bromo; se tapa con tapones de corcho impregnados previamente con parafina neutra.- Se deja a la temperatura ambiente y al abrigo de la luz hasta decoloración.-

La oxidación puede efectuarse también en menos tiempo colocando los tubos en un baño de agua alrededor de 40° a 45° C hasta observar decoloración. Debe evitarse una mayor temperatura del baño por el peligro de pérdidas de la acetona formada. Por último los tubos se enfrían a la temperatura ambiente.-

c) **Desarrollo del color.-** En tubos de ensayo de vidrio incoloro que tengan el mismo diámetro y tamaño se colocan mediante micropipetas 1,00 ml de la dilución alcohólica, previamente oxidada y se enfría con agua helada.- La micropipeta debe estar absolutamente limpia y seca o mejor, lavada previamente con la solución alcohólica de aldehído salicílico conviene enfriar mediante agua helada tanto la muestra a analizar como el reactivo y el álcali antes de iniciar la reacción colorimétrica.

A continuación se añaden sucesivamente 1,00 ml de la solución alcohólica de vainillina o de aldehído sa-

licílico y 1,00 ml de hidróxido de sodio; también estas soluciones conviene enfriarlas previamente. Se mezcla y se deja en reposo a la temperatura ambiente.

El color se desarrolla lentamente, la comparación colorimétrica puede hacerse desde los 30 hasta los 60 minutos. En caso necesario se puede esperar más tiempo todavía pero no conviene esperar hasta observar la coloración máxima. No tiene importancia con qué reactivos se efectúa la reacción (vainillina o aldehído salicílico) pero en cada serie de ensayos debe emplearse siempre el mismo reactivo. Cada ensayo debe realizarse por duplicado.

d) Comparación colorimétrica.- Las soluciones obtenidas en el ensayo anterior se diluyen a un volumen de 10,00 ml exactamente. La dilución se efectúa con agua destilada o, en las muestras que contienen hidrocarburos, preferentemente con alcohol etílico para evitar que se enturbien las diluciones. La comparación colorimétrica se hace entre la muestra a analizar y el alcohol "tipo" de composición analítica definida.

### Observaciones.

#### 1) Reactivos.

Se recomienda indistintamente la vainillina pura o el aldehído salicílico al 10 por ciento en etanol puro de 95°. En medio alcalino el aldehído salicílico adquiere un color amarillo limón; en las mismas condi-

ciones también la vainillina se colorea pero más débilmente, formando a veces un precipitado cristalino que se disuelve fácilmente al diluir.

Es necesario tener en cuenta que si bien puede emplearse en la dilución agua destilada o alcohol etílico hay que emplear el mismo diluyente en toda la serie de ensayos debido a su influencia en la intensidad de la coloración.

## 2) Preparación de la muestra y de los alcoholes tipo.

En la técnica propuesta se aconseja llevar la muestra a analizar a una graduación alcohólica aparente de 10°; en la práctica es suficiente diluir 10,00 ml del alcohol desnaturalizado a 100,00ml (matraz aforado); pequeñas diferencias en la graduación alcohólica no influyen sobre el resultado analítico. Recién cuando las graduaciones alcohólicas de las soluciones analizadas difieren en unos cinco grados alcohólicos se pudieron observar ligeras variaciones en la intensidad del color desarrollado, lo que se explica por las distintas velocidades de oxidación con bromo de los componentes de las mezclas a analizar. (Véase el Capítulo de oxidación).

## 3) Desarrollo del color.

Una vez efectuada la oxidación del alcohol a analizar se tiene un volumen de oxidado de 15 ml. La reacción colorimétrica requiere únicamente 1 ml de modo que es posible efectuar simultáneamente varias valoraciones sobre el mismo oxidado lo que aumenta la seguridad analí-

tica.

Ya se mencionó el efecto de la temperatura y de la concentración del álcali al tratar la sensibilidad de los distintos reactivos para la identificación de la acetona.

Si bien el color producido por la vainillina se desarrolla más lentamente que con el aldehído salicílico, esta diferencia no presenta mayores inconvenientes. Lo que importa es que la muestra a analizar y las soluciones tipo se comparen en igualdad de condiciones con el mismo reactivo. En los dos casos la coloración producida es prácticamente proporcional a la concentración de la acetona y se intensifica con el tiempo transcurrido.



## VIII

OBSERVACIONES ANALITICAS.

INFLUENCIA DE LA GRADUACION ALCOHOLICA EN LA VELOCIDAD DE OXIDACION DE LAS MEZCLAS ISOPROPANOL-ETANOL-AGUA MEDIANTE AGUA DE BROMO SATURADA:

Solución madre.- 25 ml de isopropanol (Densidad  $15^{\circ}/15^{\circ}$  C: 0,7943) diluidos a 1.000ml con etanol de  $10^{\circ}$ .

Soluciones tipo.-

Nº 1: 1,00 ml de la solución madre diluido a 10,00 ml mediante etanol de  $5^{\circ}$ .

Nº 2: 1,00 ml de la solución madre diluido a 10,00 ml mediante etanol de  $10^{\circ}$ .

Nº 3: 1,00 ml de la solución madre diluido a 10,00 ml mediante etanol de  $20^{\circ}$ .

Nº 4: 1,00ml de la solución madre diluido a 10,00 ml mediante etanol de  $30^{\circ}$ .

Ensayos en blanco.-

10,00 ml de etanol de  $5^{\circ}$ ,  $10^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$ ,  $30^{\circ}$ .

Técnica.-

10 ml de esas soluciones se mezclaron cuidadosamente con 5 ml de agua de bromo saturada empleando tubos de ensayo tapados con corchos parafinados (parafina neutra). La oxidación se efectuó al principio a  $2^{\circ}$ -  $3^{\circ}$  C (heladera), luego a la temperatura ambiente ( $19^{\circ}$ -  $22^{\circ}$  C).

Observaciones.-

1) A las 17 horas a 2°- 3°C: oxidación incompleta; todos los tubos presentan todavía coloración ligeramente parda. La coloración es más débil en los ensayos de alta graduación alcohólica.

2) Los mismos ensayos se continuaron durante 17 horas a la temperatura ambiente y al abrigo de la luz; los ensayos de baja concentración etanólica presentaron todavía ligeras coloraciones:

- A) etanol de 5°: amarillento;
- B) etanol de 10°: menos amarillento que (A) y (E);
- C) etanol de 20°: incoloro;
- D) etanol de 30°: incoloro;
- E) isopropanol en etanol de 5°: menos amarillento que (A);
- F) isopropanol en etanol de 10° (tipo 2): incoloro;
- G) isopropanol en etanol de 20° (tipo 3): incoloro;
- H) isopropanol en etanol de 30° (tipo 4): incoloro

3) Los ensayos anteriores se dejaron todavía unas 48 horas a la temperatura ambiente y al abrigo de la luz: decoloración completa en todos los casos.

Conclusiones.- La oxidación es tanto más rápida cuanto mayor es la graduación alcohólica de las mezclas. la presencia de isopropanol aumenta todavía la velocidad de la oxidación.

OXIDACION DEL ISOPROPANOL A TEMPERATURAS SUPERIORES A LA AMBIENTE.

Solución tipo de isopropanol.- 25 ml de alcohol isopropílico (peso específico a 15°/ 15° C: 0,7943) se diluyeron a 1.000 ml con etanol de 10°.

Técnica.- 10,00 ml de solución tipo se mezclaron con 5,00 ml de agua de bromo saturada, en tubos de ensayo cerrados ligeramente con tapones de corcho impregnados de parafina neutra. Los ensayos se mantuvieron en baños de agua a temperatura aproximadamente constante hasta completa decoloración.

Ensayo Nº	Temperatura de oxidación C	Tiempo hasta decoloración (minutos)
1	30	60
2	45	30
3	50	20

Reacción con aldehído salicílico al 10 por ciento en etanol de 95°.- 1,00 de las soluciones tipo de alcohol isopropílico, oxidados a las temperaturas de 30°, 45° y 50° C, y 1,00 ml de solución tipo de isopropanol oxidado a la temperatura ambiente (48 horas) se mezcló con 1,00 ml de la solución de aldehído salicílico y con 2,00 ml de hidróxido de sodio al 40 por ciento, se calentó a baño maría (45°C) durante 5 minutos; se dejó enfriar a la temperatura ambiente y luego se diluyó a 10,00 ml con agua destilada.

Observaciones.- Todos los ensayos presentaron una coloración

ción roja prácticamente de igual intensidad.

Conclusiones.- La oxidación del alcohol isopropílico con agua de bromo puede realizarse a temperaturas de hasta 40° - 45° C; la velocidad de la reacción es mayor que a la temperatura ambiente; debe evitarse una temperatura mayor por el peligro de pérdidas de la acetona formada y del halógeno que actúa como oxidante.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL REACTIVO Y DEL ALCALI EN LA REACCION: ISOPROPILICO OXIDADO-ALDEHIDO SALICILICO.

Solución madre.- 2,5ml de isopropanol (P.S. 15°/15° C; 0,7943) se diluyeron a 100 ml con etanol de 10°.

Solución tipo.- 1,00 ml de la solución madre se diluyó con 10,00 ml de etanol de 10°.

Oxidación.- En tubos de ensayo se mezclaron 10,00 ml de solución tipo con 5 ml de agua de bromo saturada, cerrándose ligeramente los tubos con tapón de corcho parafinado. Tiempo de oxidación: 24 horas. Temperatura: ambiente.

Reacción con aldehído salicílico en medio alcalino.

SERIE A.- 1,00 ml de oxidado se mezcló con 3,00 ml de hidróxido de sodio al 40 por ciento y con cantidades crecientes de 0,20 ml a 4,00 ml de aldehído salicílico al 10 por ciento en etanol de 95°.

Ensa- yo N <sup>o</sup>	Oxida- do. ml	NaOH 40% ml	Ald.salicílico 10% en et. 95 ml.	Agua ml	Observacio- nes.
1	1,00	3,00	0,20	5,80	Coloración amarilla.
2	1,00	3,00	0,50	5,50	Coloración anaranjada.
3	1,00	3,00	1,00	5,00	Coloración anaranjada más intensa.
4	1,00	3,00	1,50	4,50	Coloración anaranjada- rojiza.
5	1,00	3,00	2,00	4,00	Coloración anaranjada- rojiza más intensa que 4.
6	1,00	3,00	2,50	3,50	Coloración roja.
7	1,00	3,00	3,00	3,00	Coloración roja más os- cura que 6
8	1,00	3,00	3,50	2,50	Coloración roja más os- que 7.
9	1,00	3,00	4,00	2,00	Coloración roja más os- cura que 8.

Observaciones.- Una mayor concentración de reactivo aumenta la intensidad de la coloración desarrollada.

SERIE B.- 1,00 ml de oxidado se mezcló con 1,00 ml de aldehído salicílico al 10 por ciento en etanol de 95° y con cantidades crecientes de 0,20 ml a 4,00 ml de hidróxido de sodio al 40 por ciento.

Ensa- yo N°	Oxida- do. ml	NaOH 40% ml	Ald. salic'ílico 10% en et. 95° ml	Agua ml	Observacio- nes
1	1,00	0,20	1,00	7,80	Coloración amarilla clara.
	1,00	0,50	1,00	7,50	Coloración amarilla mas oscura que 1.
3	1,00	1,00	1,00	7,00	Coloración amarilla mas oscura que 2.
4	1,00	1,50	1,00	6,50	Coloración amarillo-a- naranjada.
5	1,00	2,00	1,00	6,00	Coloraci'on anaranjada.
6	1,00	2,50	1,00	5,50	Coloración anaranjada mas intensa que 5.
7	1,00	3,00	1,00	5,00	Coloración anaranjada mas intensa que 6.
8	1,00	3,50	1,00	4,50	Coloración anaranjada mas intensa que 7.
9	1,00	4,00	1,00	4,00	Coloraci'on anarnajada mas intensa que 8.

Observaciones.- Una mayor concentración del álcali aumenta la intensidad de la coloración desarrollada.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL REACTIVO Y DEL ALALI EN LA REACCION ISOPROPANOL OXIDADO-VAINILLINA.

Solución madre.- 2,5 ml de isopropanol (peso específico a 15°/ 15° C: 0,7943) se diluyeron a 100 ml con etanol de etanol de 10°.

Solución tipo.- 1,00 ml de la solución madre se diluyó a 10,00 ml con etanol de 10°.

Oxidación.- En tubos de ensayo se mezclaron 10,00 ml de la solución tipo con 5,00 ml de agua de bromo saturada, cerrándose ligeramente los tubos con tapón de corcho parafinado.

Tiempo de oxidación: 24 horas. Temperatura: ambiente.

Reacción con vainillina en medio alcalino.

SERIE A.- 1,00 ml de oxidado se mezcló con 2,00 ml de hidróxido de sodio al 40 por ciento y con cantidades equivalentes, de 0,5 a 4,0 ml, de vainillina al 10 por ciento en etanol absoluto.

Ensayo	Oxidado.	NaOH 40%	Vainillina	Agua	Observaciones
Nº	ml	ml	10% en et. ml	ml	
1	1,00	2,00	0,50	6,50	Coloración amarilla.

Ensayo Nº	Oxida- do. ml	NaOH 40% ml	Vainillina 10% en et. abs. ml.	Agua ml.	Observaciones
2	1,00	2,00	1,00	6,00	Coloración amarilla más intensa que 1.
3	1,00	2,00	1,50	5,50	Coloración anaranjada.
4	1,00	2,00	2,00	5,00	Precipitado.
5	1,00	2,00	2,50	4,50	Precipitado.
6	1,00	2,00	3,00	4,00	Precipitado.
7	1,00	2,00	3,50	3,50	Precipitado.
8	1,00	2,00	4,00	3,00	Precipitado.

Observaciones.- Cuando la relación de vainillina a hidróxido de sodio es mayor de 1,5 : 2,0, se forma un precipitado cristalino que sedimenta; el líquido sobrenadante presenta una coloración menos intensa que la de los ensayos Nº 1, 2 y 3.

Tabla B.- 1,00 ml de oxidado se mezcló con 1,00 ml de vainillina al 10 por ciento en etanol absoluto y con cantidades crecientes, de 0,5 a 4,0 ml hidróxido de sodio a 40 por ciento.

Ensayo Nº	Oxida- do. ml	Vainillina 10% en et. abs. ml	NaOH 40% ml	Agua ml	Observaciones
1	1,00	1,00	0,50	7,50	Coloración amarilla clara.



Ensa- jo N°	Oxida- do. ml	Vainillina 10% en et. abs. ml	NaOH 40% ml	AGUA ml	Observaciones
2	1,00	1,00	1,00	7,00	Coloración a- marilla más oscura que 1.
3	1,00	1,00	1,50	6,50	Coloración a- naranjada.
4	1,00	1,00	2,00	6,00	Coloración a- naranjada.
5	1,00	1,00	2,50	5,50	Coloración a- naranjada más oscura.
6	1,00	1,00	3,00	5,00	Se forma un po- do cristalino blanco que se disuelve al diluir con a- gua.
7	1,00	1,00	3,50	4,50	Precipita; no se disuelve al diluir.
8	1,00	1,00	4,00	4,00	Precipita; no se disuelve al diluir.

Observaciones.- Cuando la relación de hidróxido de sodio a vainillina es mayor de 3,0 : 1,0 se forma un precipitado cristalino blanco que no se disuelve al diluir con agua.

INFLUENCIA DEL DILUYENTE DE LA INTENSIDAD DE LA COLORACION DESARROLLADA EN LAS REACCIONES: A) ISOPROPANOL OXIDADO- ALDEHIDO SALICILICO. B) ISOPROPANOL OXIDADO- VAINILLINA.

Soluciones tipo.- Isopropanol al 0,4 % en etanol de 10°.

Isopropanol al 1,6 % en etanol de 10°.

Oxidación.- 10,00 ml de cada una de las soluciones tipo, se mezclaron con 5,00 ml de agua de bromo saturada.

Tiempo de oxidación: 48 horas.

Temperatura de oxidación: ambiente (aproximadamente 20° C).

A) Reacción con aldehído salicílico.-

Reactivo.- Solución de aldehído salicílico al 10 por ciento en etanol de 95°.

Técnica.- 1,00 ml de solución tipo (oxidado) se mezcló con 1,00 ml de reactivo y con 2,00 ml de hidróxido de sodio al 40 por ciento; se calentó a b.m. (55° C) durante 10 minutos.

Dilución.- Se diluyeron luego los ensayos de cada tipo, respectivamente, con agua destilada y con alcohol etílico de 95° (Mattaldi) a 10,00ml.

Ensayo N°	Isopropanol 0,4 % en et. 10° (oxidado) ml	Ald. salicilico 10% en et. 95% ml	NaOH 40% ml	Dilución ml	Observaciones
1	1,00	1,00	2,00	Agua: 6,00	Coloración anaranjada.
2	1,00	1,00	2,00	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH: 6,00	Coloración anaranjada-rojiza, más intensa que 1.
3	Isopropanol 1,6 % en et. 10° (oxidado) ml			Agua:	
3	1,00	1,00	2,00	6,00	Coloración roja.
4	1,00	1,00	2,00	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH: 6,00	Coloración roja más intensa que 3.

Observaciones.- En la reacción aldehído salicílico-icopropanol oxidado, la dilución posterior, al llevar a volumen para efectuar la comparación colorimétrica con etanol, produce coloración más intensa que la correspondiente dilución con agua.

B) Reacción con vainillina.-

Reactivo.- Solución de vainillina al 10 por ciento en etanol absoluto.

Técnica.- 1,00 ml de solución tipo (oxidado) se mezcló con 1,00 ml de reactivo y con 2,00 ml de hidróxido de sodio al 40 por ciento; se calentó a baño maría (55°C) durante 10 minutos.

Dilución.- Los ensayos de cada tipo se diluyeron luego, respectivamente con agua destilada y con alcohol etílico de 95°, a 10,00 ml.

Ensayo N°	Isopropanol 0,4 % en et. 20° (oxidado) ml	Vainillina 10% en et. abs. ml	NaOH 40% ml	Dilución ml	Observaciones
1	1,00	1,00	2,00	Agua: 6,00	Coloración amarillio-oscuro,
2	1,00	1,00	2,00	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH: 6,00	Coloración amarillio-clara.
3	Isopropanol 1,6 % en et. 10° (oxidado) ml 1,00	1,00	2,00	Agua: 6,00	Coloración anaranjada oscura.
4	1,00	1,00	2,00	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH: 6,00	Coloración anaranjada clara.

Observaciones.- En la reacción vainillina-isopropanol oxidado, la dilución posterior al llevar a volumen (10 ml) para efectuar la comparación colorimétrica con agua destilada produce coloraciones más intensas que la correspondiente dilución con alcohol etílico de 95° (Mataldi).

ESPECIFICIDAD DE LA REACCION ISOPROPANOL OXIDADO-ALDEHIDO SALICILICO Y DE LA REACCION ISOPROPANOL OXIDADO-VAINILLINA EN MEDIO ALCALINO.

Soluciones alcohólicas madres.-

- 1) Solución al 2,5 % de alcohol metílico "Baker" en etanol de 10°.
- 2) Solución al 2,5 % de alcohol propílico-n "Schering-Kahlbaum" en etanol de 10°.
- 3) Solución al 2,5 % de alcohol butílico-n "Labor" en etanol de 10°.
- 4) Solución al 2,5 % de alcohol isobutílico "Eastman Kodak" en etanol de 10°.
- 5) Solución al 2,5 % de alcohol amílico "Científica Central" en etanol de 10°.

Soluciones tipo.- 1,00 ml de cada una de estas soluciones alcohólicas madres se diluyeron a 10,00 ml con etanol de 10°, en tubos de ensayo.

Ensayo en blanco.- 10,00 ml de etanol de 10°.

Oxidación.- A cada ensayo se agregaron 5,00 ml de agua de bromo saturada cerrando ligeramente los tubos con ta-

pones de corcho parafinados.

Tiempo de oxidación: 48 horas.

Temperatura de oxidación: ambiente (aproximadamente 20° C).

**A. Reacción con aldehído salicílico.-**

**Reactivo.-** Solución de aldehído salicílico al 10 por ciento en alcohol de 95°.

**Técnica.-** 1,00 de cada uno de los oxidados se mezcló con 1,00 del reactivo y con 1 ml de hidróxido de sodio en tubos de ensayo; se dejaron 1 hora a temperatura ambiente y luego se diluyeron a 10,00 ml con agua destilada.

**Observaciones.-** Todos los ensayos presentaban una coloración amarilla muy semejante al ensayo en blanco.

**B. Reacción con vainillina.-**

**Reactivo.-** Solución de vainillina al 10 por ciento en alcohol etílico absoluto.

**Técnica.-** 1,00 ml de cada uno de los oxidados se mezcló en tubos de ensayo con 1,00 ml del reactivo y con 1,00 ml de hidróxido de sodio al 40 por ciento; se calentaron en b. m. (55°C) durante 20 minutos y luego se diluyeron a 10,00 ml con agua destilada.

**Observaciones.-** Todos los ensayos presentaban una coloración amarilla muy semejante al ensayo en blanco.

VALORACION DE ALCOHOL ISOPROPILICO EN PRESENCIA DE O-  
TROS DESNATURALIZANTES.

Se prepararon soluciones de composición correspondiente a las "fórmulas oficiales de desnaturalización de alcoholes para usos generales y especiales" de la República Argentina:

Ensayo Nº 1: 7,8 ml de isopropanol al 2,5 % en etanol de 10° - 0,14 ml de infestante YPF.

Ensayo Nº 2: 7,8 ml de isopropanol al 2,5 % en etanol de 10° - 0,3 ml de acetato de etilo. - 1,9 ml de etanol de 10°.

Ensayo Nº 3: 7,8 ml de isopropanol al 2,5 % en etanol de 10° - 0,025 ml de esencia de trementina - 2,21 ml de etanol de 10°.

Ensayo Nº 4: 7,8 ml de isopropanol al 2,5 % en etanol de 10° - 0,1 ml de alcohol propílico-n - 2,1 ml de etanol de 10°.

Ensayo Nº 5: 7,8 ml de isopropanol al 2,5 % en etanol de 10° - 0,2 ml de metil-etil-cetona - 2,0 ml de etanol de 10°.

Ensayo Nº 6: 7,8 ml de isopropanol al 2,5 % en etanol de 10° - 0,2 ml de etanol de 10°.

Oxidación.- A cada solución se agregaron en tubos de ensayo 5,00 ml de agua de bromo saturada; se mezcló y tapó ligeramente con corcho parafinado dejándose los ensayos durante 19 horas a la temperatura ambiente.



**A. Reacción con aldehído salicílico.-**

**Reactivo.-** Solución alcohólica al 10 por ciento de aldehído salicílico en etanol de 95°.

**Técnica.-** 1,00 ml de cada uno de los oxidados se mezcló con 1,00 ml de reactivo y con 2,00 ml de hidróxido de sodio al 40 por ciento; se calentó a b.m. (50°C) durante 5 minutos y luego se diluyó a 10,00 ml con alcohol de 95°.

**Observaciones.-** Todos los ensayos presentaban una coloración rojiza de la misma intensidad con excepción del ensayo N°1 que era ligeramente menos intenso. Repetida la experiencia con nuevas soluciones de composición idéntica a las anteriores se obtubieron los mismos resultados; siempre la solución que contiene infestante YPF presentó una coloración ligeramente menos intensa que la que corresponde a su concentración en isopropanol; esta pequeña diferencia no influye apreciablemente en los resultados analíticos para el problema en estudio.

**B. Reacción con vainillina.-**

**Reactivo.-** Solución de vainillina al 10 por ciento en alcohol etílico absoluto.

**Técnica.-** 1,00 ml de cada uno de los oxidados se mezcló con 1,00 ml de reactivo y con 2,00 ml de hidróxido de sodio al 40 por ciento; se calentó ab.m. (50 C) durante 5 minutos y luego se diluyó a 10,00 ml con alcohol de 95°.

**Observaciones.-** Todos los ensayos presentaban una coloración anaranjada de igual intensidad con excepción del ensayo N° 1 que era ligeramente menos intenso. Repetida la

serie de ensayos se confirmó que la solución que contenía infestante YPF desarrollaba una coloración ligeramente menos intensa que la correspondiente a su contenido en isopropanol pero sin afectar apreciablemente los resultados analíticos para el problema en estudio.

Valoración de alcohol isopropílico en muestras preparadas al efecto

Reactivo: vainillina.

Ensayo No	Composición de los tipos isopropílico 2,5 Etanol en et. 10% ml	Agua de bromo	Tiempo de oxidación horas	Temperatura de oxidación ° C	Oxidado ml	Vainillina NaOH 10% en et. 40 % abs. ml	Agua ml
1	0,4	5,0	48	Ambiente apr. 18	1,00	1,00	7,00
2	0,6	5,0	48	apr. 18	1,00	1,00	7,00
3	0,6	5,0	48	apr. 18	1,00	1,00	7,00
4	1,0	5,0	48	apr. 18	1,00	1,00	7,00
5	1,2	5,0	48	apr. 18	1,00	1,00	7,00
6	1,4	5,0	48	apr. 18	1,00	1,00	7,00
7	1,6	5,0	48	apr. 18	1,00	1,00	7,00

Observaciones: Escala cromática desde amarillo claro a anaranjado oscuro desde 1 a 7.

Valoración de alcohol isopropílico en muestras preparadas al efecto.

Reactivo: Aldehído salicílico.

Ensayo N°	Composición de los tipos	Agua de bromo ml	Tiempo de oxidación hora	Temperatura de oxidación	Oxidado ml	Ald. salicílico 10% en et. 40% ml	Agua ml
1	0,4 Isopropanol 2,5 en et. 10° ml	5,0	48	Ambiente apr. 18	1,00	1,00	7,00
2	0,6	5,0	48	apr. 18	1,00	1,00	7,00
3	0,8	5,0	48	apr. 18	1,00	1,00	7,00
4	1,0	5,0	48	apr. 18	1,00	1,00	7,00
5	1,2	5,0	48	apr. 18	1,00	1,00	7,00
6	1,4	5,0	48	apr. 18	1,00	1,00	7,00
7	1,6	5,0	48	apr. 18	1,00	1,00	7,00

Observaciones:

Escala cromática desde amarillo oscuro a anaranjado intenso desde 1 a 7.

El agregado de aldehído salicílico y de álcali se efectuó en baño de agua hervida; el color se dejó luego desarrollarse a la temperatura ambiente durante 15 minutos.

DETERMINACIONES CUANTITATIVAS DE ACETONA Y DE ISOPROPANOL OXIDADO CON EL COLORIMETRO FOTOELECTRICO "KIMT"-SUMMERSON".

I. Valoración de acetona.-

Solución patrón.- 5,0 ml de acetona anhidra "Baker" (99,5 por ciento) se diluyeron a 250 ml con alcohol etílico de 95° (Mattaldi).

Temperatura: 20°8

Soluciones tipo.-

Nº 1: 4,0 ml de solución patrón se mezclan con 6,0 ml de etanol de 95° y se diluyen a 100 ml con agua destilada.

Nº 2 : 6,0 ml de solución patrón se mezclan con 4,0 ml de etanol de 95° y se diluyen a 100 ml con agua destilada.

Nº 3: 8,00 ml de solución patrón se mezclan con 2,0 ml de etanol de 95° y se diluyen a 100 ml con agua destilada.

Nº 4: 10,0 ml de solución patrón se diluyen a 100 ml con agua destilada.

Nº 5: 12,0 ml de solución patrón se diluyen a 100 ml con agua destilada.

Blanco.- 10,0 ml de etanol de 95° se diluyen a 100 ml con agua destilada.

**A. Reacción con aldehído salicílico.-**

**Reactivo.-** Solución de aldehído salicílico "Eastman-Kodak" al 10 por ciento en alcohol etílico (Mattaldi, de 95°).

**Técnica.-** En tubos de ensayo se mezclaron sucesivamente 3,0 ml de solución tipo (o de blanco) con 3,0 ml de reactivo y 3,0 ml de hidróxido de sodio al 40 por ciento. El tiempo de reacción comenzó a computarse al agregar el álcali.

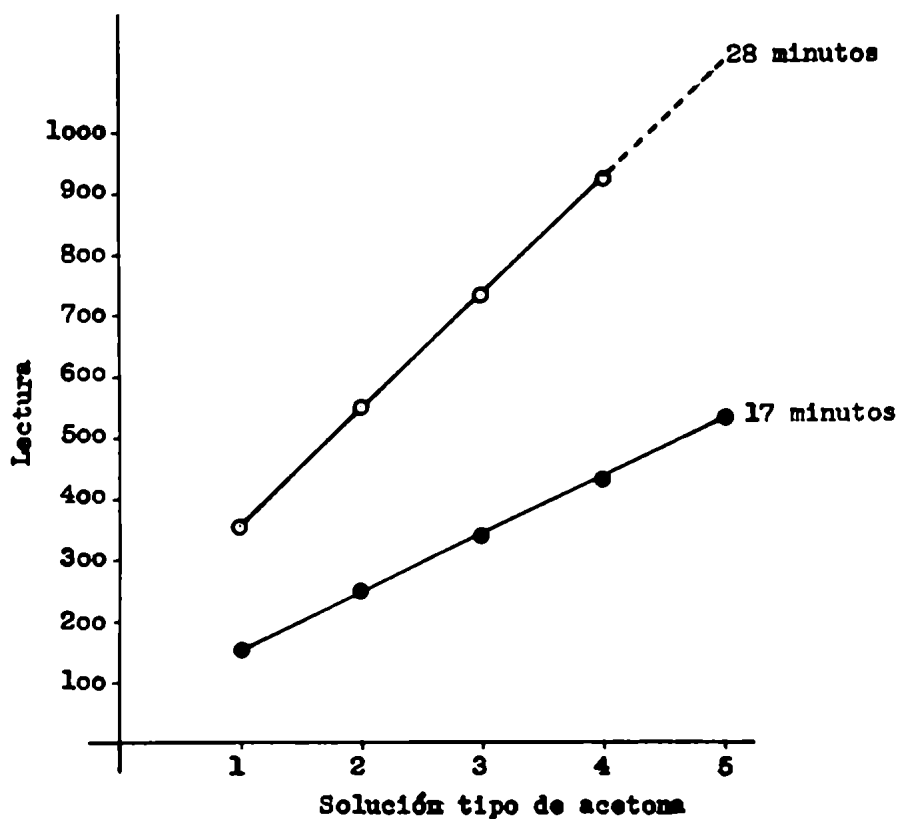
Temperatura: 20°5 C.

En las tablas siguientes figuran las lecturas efectuadas en el colorímetro fotoelétrico "Klett-Sumner-son" con los tubos "Klett" y filtro verde KS N° 54.

Solución tipo N°	Lecturas a los 17 minutos.	Lecturas a los 28 minutos.
Blanco	0	0
Soluciones tipo:		
1	155	358
2	254	552
3	338	738
4	430	930
5	532	-

Con estos datos se construyó el diagrama N° 2

## DIAGRAMA N° 2



Reactivo: aldehído salicílico  
filtro : KS 54 (verde)  
tubes : Klett - Summerson

**B. Reacción con vainillina.-**

**Reactivo.-** Solución de vainillina "Standard" al 10 por ciento en alcohol etílico Mattaldi de 95°.

**Técnica.-** En tubos de ensayo se mezclaron sucesivamente 1,00 ml de solución tipo (o de blanco) con 1,00 ml de reactivo y 1,00 ml de solución acuosa de hidróxido de sodio al 40 por ciento.

Se dejó reaccionar a la temperatura ambiente durante 120 minutos y a continuación se agregaron a cada ensayo 5,0 ml de agua destilada. En algunos casos se observó la formación de un precipitado cristalino que se disolvió al agregar el agua destilada. Luego de 60 minutos de haber efectuado la dilución se realizó una lectura en el fotómetro "klett-Summerson"; la segunda lectura se efectuó transcurridos unos 300 minutos.

Se emplearon tubos "klett" y filtro verde N° 54.

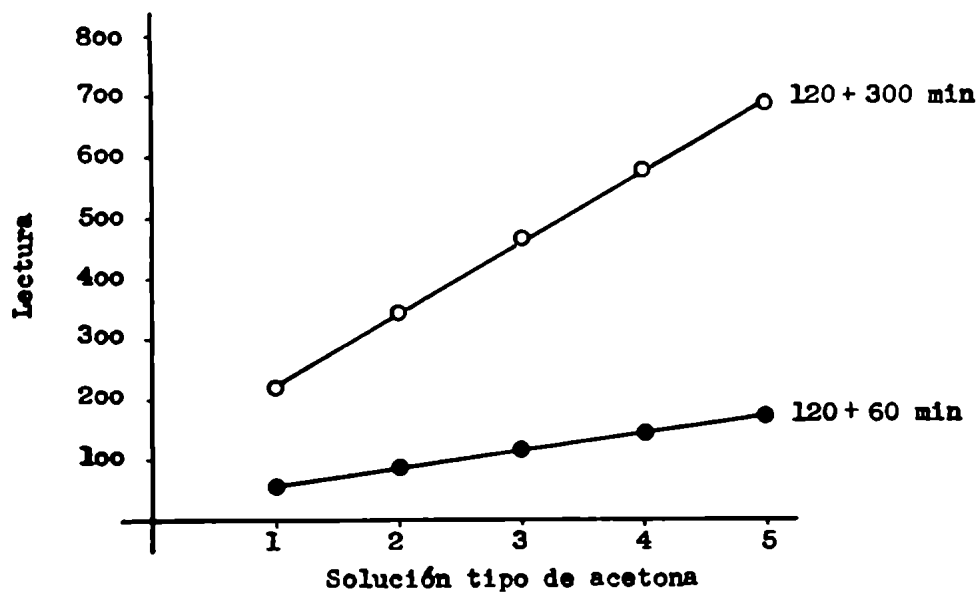
Temperatura: 20° C.

Solución tipo N°	Lecturas a los 180 minutos.	Lecturas a los 420 minutos.
Blanco	0	0
Soluciones tipo:		
1	54,8	220
2	89,7	345
3	124,0	470
4	143,0	580
5	173,7	690

Véase diagrama N° 3.



## DIAGRAMA N°3



Reactivo: vainillina  
filtro : KS 54 (verde)  
tubos : Klett - Summerson

**C. Reacción con aldehído orto-nitro-benzoico.-**

(técnica original de Adams y Nicholls).

**Reactivo.-** Solución de aldehído o-nitro-benzoico "Merck" Al 1 por ciento en alcohol etílico Mattaldi de 50°; preparación reciente.

**Técnica.-** En tubos de ensayo se mezclaron sucesivamente, 10,00 ml de solución tipo (o de blanco) con 1,00 ml de reactivo y 2,00 ml de hidróxido de sodio al 30 por ciento.

La coloración se dejó desarrollar a temperatura ambiente, observándose que el ensayo en blanco permanece casi incoloro; el resto de los ensayos se colorea de verde-azulado.

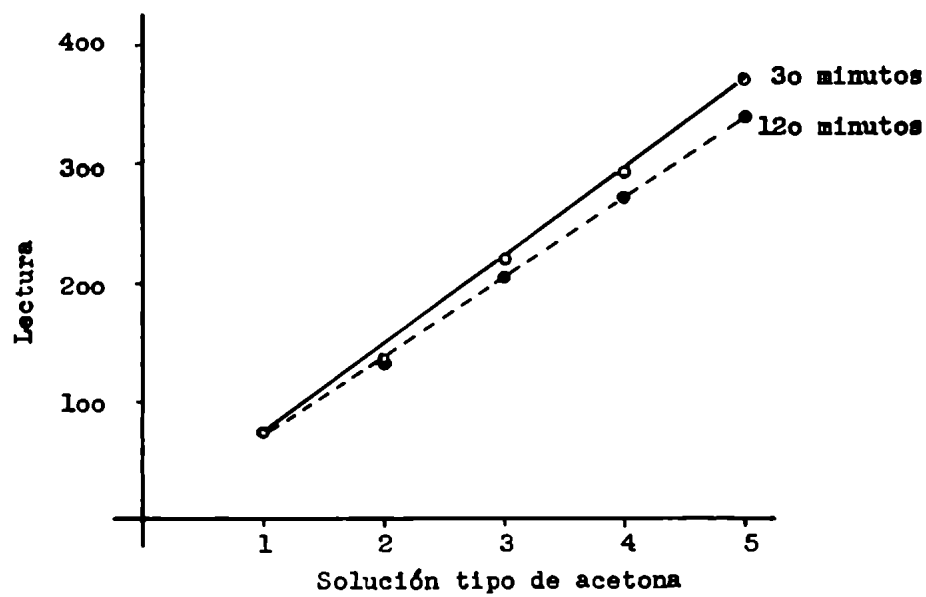
Con el tiempo, las soluciones se enturbian, tanto más cuanto mayor es la cantidad de acetona presente.

Las lecturas en el fotómetro de Klett-Summerson se realizaron a los 33 minutos y a los 120 minutos después de haber agregado el álcali. Se emplearon los tubos de Klett y filtro verde Nº 54.

Solución tipo Nº	Lectura a los 30 minutos.	Lectura a los 120 minutos.
Blanco	0	0
Soluciones tipo:		
1	77,5	74
2	135	130
3	220	205
4	290	268
5	370	337

Véase diagrama Nº 4.

DIAGRAMA N°4



Reactivo : aldehido o- nitrobenzoico

filtro : KS 54 (verde)

tubos : Klett

### CONCLUSIONES.

Los diagramas N<sup>o</sup> 2 y N<sup>o</sup> 3 demuestran que tanto el aldehído salicílico como la vainillina producen, con la acetona, coloraciones cuyas intensidades son proporcionales a la concentración de acetona presente.

Se observe también que el desarrollo del color en la reacción de la acetona con vainillina es más lento que con aldehído salicílico. En los dos casos la intensidad de la coloración aumenta con el tiempo.

El diagrama N<sup>o</sup> 4 demuestra que con soluciones tipo de acetona, la coloración desarrollada con aldehído o-nitrobenzoico es proporcional a la concentración de la acetona; no sucede lo mismo con soluciones de isopropanol oxidado.

Se observó que la extinción recién llegó al máximo a los 30 minutos aproximadamente, produciéndose luego una disminución de la extinción y al mismo tiempo un aumento de turbidez en los ensayos.

## II. Valoración de isopropanol oxidado.- .

Solución patrón de isopropanol.- 40,00 ml, de alcohol isopropílico "Analar" (99,5 %) se mezclaron con 2.000 ml de etanol de 90°(Mattaldi).

Temperatura: 20° C.

### Soluciones tipo.-

Nº 1: 6,0ml de solución patrón se mezclaron con 4,0 ml de etanol de 90° y se diluyeron a 100 ml con agua destilada.

Nº 2: 8,0 ml de solución patrón se mezclaron con 2,0 ml de etanol de 90° y se diluyeron a 100 ml con agua destilada.

Nº 3: 10,0 ml de solución patrón se diluyeron a 100 ml con agua destilada.

Nº 4: 12,0 ml de solución patrón se diluyeron a 100 ml con agua destilada.

Blanco.- 10,0 ml de etanol de 90° se diluyeron a 100 ml con agua destilada.

Oxidación.- 10,0 ml de solución tipo ( o de blanco) se mezclaron con 5,0 ml de agua de bromo saturada, en tubos de ensayo, cerrándolos con tapones de corcho parafinados.

La oxidación se realizó a la temperatura ambiente (aproximadamente a 20°C).

Tiempo de oxidación: 48 horas.

**A. Reacción con aldehído salicílico.-**

**Reactivo.-** Solución de aldehído salicílico "Eastman-Kodak" al 10 por ciento en alcohol "Mattaldi" de 95°.

**Técnicas** En tubos de ensayo se mezclaron sucesivamente 1,00 ml de solución tipo ( o de blanco) previamente oxidado con 1,00 ml de reactivo y 1,00 ml de hidróxido de sodio. El agregado del reactivo y del álcali se efectuó manteniendo los ensayos en un baño de agua helada; luego se dejó desarrollar el color a la temperatura ambiente (22° C) durante 50 minutos, diluyéndose luego, hasta 10,00 ml con agua destilada y a continuación se efectuaron las lecturas en el fotocolorímetro empleando los tubos Klett y el filtro verde Nº KS 54.

Ensayo Nº *	Lecturas a los 50 minutos.
Blanco	0
Soluciones tipo:	
1	153
2	198
3	257
(4)	296

Véase el diagrama Nº 5.

**B. Reacción con vainillina.-**

**Reactivo.-** Solución de vainillina "Standad" al 10 por ciento en alcohol etílico "Mattaldi" de 50°.

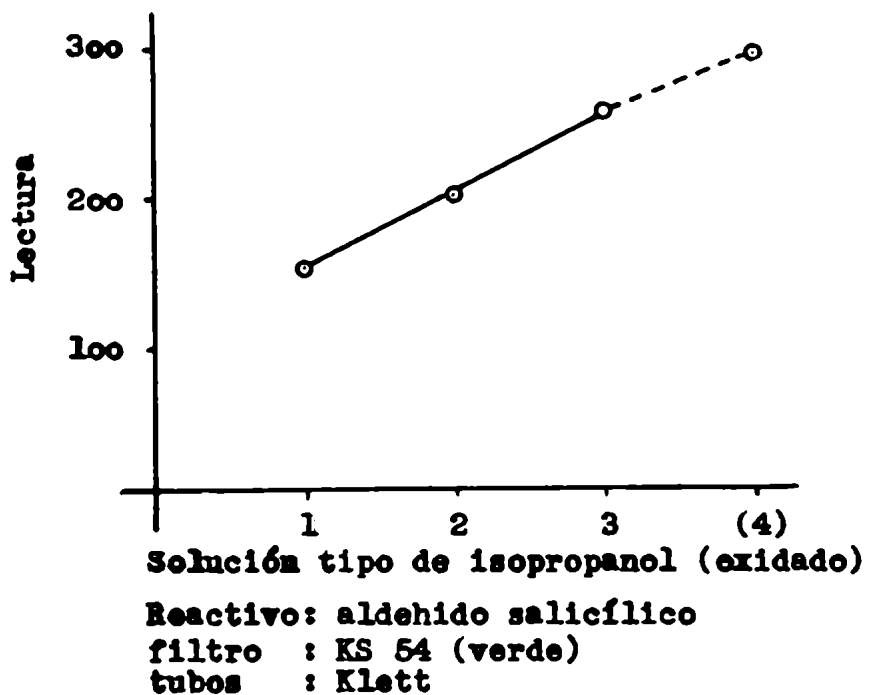
**Técnica.-** En tubos de ensayo se mezclaron sucesivamente

1,00 ml de solución tipo ( o de blanco) previamente oxidado con 1,00 ml de reactivo y 1,00 ml de hidróxido de sodio al 40 por ciento. Se dejó desarrollar el color a la temperatura ambiente (aproximadamente 22°C) durante 2 horas; luego se diluyeron los ensayos a 10,00 ml con agua destilada y a continuación se efectuaron las lecturas en el fotocolorímetro empleando los tubos Klett y filtro verde Nº No 54.

Ensayo Nº	Lectura a los 120 minutos.
Blanco	0
Soluciones tipo:	
1	87
2	107
3	126
(4)	138

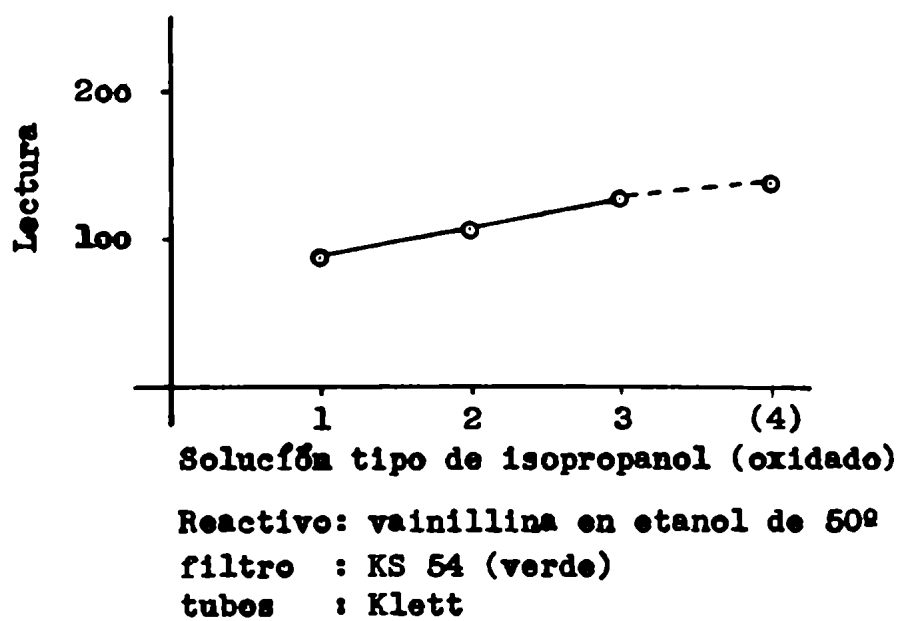
Véase diagrama Nº 6.

## DIAGRAMA Nº 5.





## DIAGRAMA Nº 6



C. Reacción con aldehído orto-nitro-benzoico.- (Técnica original de Adams y Nicholls.

Reactivo.- Solución de aldehído orto-nitro-benzoico "Merok" al 1 por ciento en alcohol etílico "Mattaldi" de 50°; solución de preparación reciente.

Técnica.- En tubos de ensayo se mezclaron los 15 ml de solución tipo (ol de blanco oxidado con 1,0 ml de reactivo y 2,0 ml de hidróxido de sodio al 30 por ciento. La coloración se dejó desarrollar a temperatura ambiente.

Para esta serie de ensayos se prepararon dos blancos.

B<sub>1</sub>: 10,00 ml de blanco (10,00 ml de etanol de 90° dilu-  
dos a 100,00 ml con agua destilada) oxidados con 5  
ml de agua de bromo saturada.

B<sub>2</sub>: 10,00 ml de blanco dilu-  
dos con 5 ml de agua destila-  
da.

Las lecturas se realizaron en el colorímetro fotoeléctrico Klett-Summerson con filtro verde, en los tubos Klett; el tiempo de reacción comenzó a computarse luego de agregar el álcali.

Ensayo N°	Lectura a los 20 minutos.	Lectura a los 75 minutos.
Blanco: B <sub>1</sub>	0	0
Solución tipo:		
1	20,5	32
2	22	32
3	25	32
(4)	31	38,5

Blanco B<sub>2</sub>: lectura : 0

Blanco B<sup>1</sup>: lectura : 17.

En otra serie análoga de experiencias se obtuvieron los siguientes resultados:

Ensayo Nº	Lectura a los 18 minutos.	Lectura a los 78 minutos.	Lectura a los 260 minutos.
Blanco B <sub>1</sub>	0	0	0
Solución tipo:			
1	16	22	30
2	18	22	18
3	25	22	15
(4)	26	24,5	24

Blanco B<sub>2</sub>: lectura: 0

Blanco B<sub>1</sub>: lectura: 15

#### CONCLUSIONES.

Los diagramas Nº 5 y Nº 6 demuestran que las reacciones isopropanol oxidado-aldehído salicílico e isopropanol oxidado-vinillina respectivamente, producen coloraciones cuyas intensidades son proporcionales a las concentraciones de isopropanol. Se observa también que la distinta graduación alcohólica de la solución tipo Nº 4, respecto de las soluciones tipo Nº 1, Nº 2 y Nº 3, incide en la intensidad del color producido.

El aldehído salicílico produce coloraciones más

intensas que la vainillina; a su vez, esta desarrolla una más intensa y rápidamente en solución etanólica a  $50^{\circ}$  que de  $95^{\circ}$ .

El aldehído orto-nitro-benzoico produce coloraciones cuyas intensidades no son proporcionales a la concentración de isopropanol. El ensayo en blanco (etanol oxidado) presenta una coloración cuya intensidad es comparable con la de las soluciones tipo.

La diferencia en la coloración desarrollada por las distintas soluciones tipo es muy pequeña e irregular, además muy difíciles de notar en la observación directa.

Los resultados obtenidos, permitiendo un tiempo mayor de reacción, han sido aún menos satisfactorios.

## IX

## RESUMEN Y CONCLUSIONES.

1. Se describen varias reacciones de identificación para la acetona y el alcohol isopropílico. Se recomienda para la identificación directa del isopropanol sin oxidación previa, la reacción con aldehído metanitrobenzoico debido a su gran sensibilidad y especificidad. La acetona, o los productos de la oxidación del alcohol isopropílico se identifica ventajosamente con aldehído salicílico o con vainillina en medio alcalino.
2. Se estudia el método recomendado por Adams y Nicholls para la valoración colorimétrica del acetona y del isopropanol. Los resultados no son satisfactorios en la valoración del alcohol isopropílico; en cambio, para la acetona el método da resultados satisfactorios.
3. Se estudian las velocidades de las oxidaciones del etanol, del isopropanol y de la acetona con agua de bromo, con el objeto de aplicar el resultado de estas observaciones al problema analítico. La velocidad de las oxidaciones disminuye en el siguiente orden: alcohol etílico, alcohol isopropílico, acetona.

4. La determinación colorimétrica de la acetona o del isopropanol oxidado mediante el alcohido salicílico o vainillina da resultados satisfactorios; los colores producidos se comparan con soluciones "tipo" de isopropanol en alcohol etílico, que se somete estrictamente al mismo procedimiento analítico que se emplea en las muestras a analizar. Las coloraciones que se desarrollan se prestan para la comparación óptica; se describen además algunos resultados obtenidos en la fotometrías con el colorímetro fotoeléctrico "Klett-Summerson".
5. Se propone un método para la valoración del isopropanol en los alcoholes desnaturalizados.

*J. J. de O. V. T. S.*  
CC

## BIBLIOGRAFIA.

1. Leyes, decretos y resoluciones, serie 1, pg. 84.
2. Handbook of Chemistry and Physics. 21st. ed. pg. 533.
3. J. Timmermans and Y. Delcourt; J. Chim. Phys. 31 85-124 (1934).
4. Parke and Harton, J.Chem. Soc. 50,24 (1928)z
5. J.H.Mathews, J.Am.Chem. Soc. 48, 562-76 (1926).
6. J.Williams and F. Daniels. J.Am.Chem.Soc. 46, 903-17 (1924).
7. Parks and Kelley, J.A.Chem. Soc. 47, 2089-97 (1925).
8. Parks and Kelley, J.A.Chem. Soc. 50,24 (1928).
9. R.E.Lebo, J.Am. Chem, Soc. 43, 1005-1011 (1921).
10. West India Oil Co., Properties and Urea of Petrohol  
(1932)
11. Bennett, Garratt, Porfum and Ess. Oil Rec. 16. 18.  
(1925).
12. Parks y Chaffee, J. Phys. Chem. 31, 439 (1927).
13. Parks y Kelley, J. Phus. Chem. 29, 727 (1925).
14. Zappi, Tratado de Química Orgánica. I. pg. 520 (1944).
15. Karrer, Tratado de Química Orgánica, pg. 92 (1941).  
Grignard, P., Chimie Organique. V pg.688 (1937).
15. Scheiber, Brit. Patent. 218 (1928).
16. Huntress-Mulliken, Identificación óg puro organio compounds, order 1, 429 (1:6135), (1941).
17. Bodendorf, K. Z. 59, 616 (1930).
18. Perry, J.N., Chemical Engineera Handbook, 21. ed. pg. 447 (1941).

19. Am. Chim. Phys. 23, 212 (1872).
20. Hetper, Z. Anal. Chem. 50, 355 (1911); 51, 417 (1912).
21. E. Wagner. J. Chem. Education 11, 309 (1934).
22. O. Noetzel, Z. 53, 388 (1927).  
H. Guinet, Z. 62, 330 (1931).  
J. Rae, Pharm. J. (1926).  
J. Rae, Pharm. Zentralbl 69, 590 (1928).  
D. Honville, Analyst 53, 416 (1928).  
F. Weiss, Z. 57, 45 (1929).  
H.A. Cassar, Ind. Eng. Chem. 19, 1061 (1927).
23. Evans and Sefton, J. Am. Chem. Soc. 44, 2271 (1922).
24. Hetper, Z. Anal Chem. 50, 355 (1911), 51, 417 (1912).  
H. Leffmann and C. Pines, Am. J. Pharm. 102, 39 (1930).
25. Adams y Nicholls, Analyst 54, 2 (1929).
26. Leyes. Decretos y Resoluciones, Serie V, fasc. 9, pg. 150 (1947).
27. A.O.A.C. pg. 195 (1945).  
Deniges, C. R. 126, 1868 (1898); 827, 963.
28. Lieben, Am. Chem. Pharm. 3, 377 (1870).  
R. Kunz, Zeitschr. An. Chem. 59, 302 (1920).  
I.M. Kolthoff, Pharm. Weekbl 62, 652 (1925).  
L. Rosenthaler, Pharm. Ztg. 76, 775 (1931).  
I.M. Koreman, Zeitschr. Anal. Chem. 93, 335 (1933).
29. Legal, Zeitschr. Anal. Chem. 22, 264 (1883).  
Bohrisch, Pharm. Zentralh. 48, 206 (1907).  
Le Nobel, Zeitschr. anal. Chem. 24, 146 (1885).  
Rothera A.C.H., Journ. Physiol. 37, 491 (1908).  
Faught F.A., Zeitschr. Anal. Chem. 89, 369 (1908).



- Schaeffer H.I., Am. Journ. Pharm. 98, 643 (1926).  
Lange F., Pharm. Zentralh. 48, 207 (1907).  
Huntress-Mulliken pg. 374 (1941).  
Simmons-Gentzkow pg. 22 (1946).
30. Leyes, Decretos y Resoluciones, serie V. pg. 90.  
Allen, J. Am. Chem. Soc. 52, 2958 (1930).  
Campbell, Analyst 61, 393 (1936).
31. Frommer, V. y Emilewicz, Pharm. Zentr. 48, 210 (1907).  
Frommer, V. y Emilewicz, Apoth. Ztg. 20, 629 (1905).  
Engfeldt N.O., Berl. Klin. W. 52, 458 (1915).  
Csonka F.A., J. Biol. Chem. 27, 209 (1916).  
Behre J.A., J. Lab. Clin. Med. 13, 1155 (1928).  
Urbach C., Biochem. Z. 236, 164 (1931).  
Kolthoff J.M., Pharm. Weekbl. 55, 1021 (1918).  
Taeufel K. y Thaler H., Chem. Ztg. 56, 256 (1932).  
Simmons-Gentzkow, pg. 23 (1946).  
Neuweiler W., Klin. W. 12, 869 (1933).  
Thomson T., Journ. Chem. Soc. Lond. 65, 121 (1946).  
Thomson T., Nature 141, 917 (1938).  
Braunstein, Nature 140, 427 (1937).  
Urbach, C., Zeitschr. Mikrochem. (1931).  
Weigert F., Optische Methoden d. Chemie 1927, 132,153.  
Heilsayer L., Abderhaldens Handbuch, Abt. II, 2/II, 2337 (1924).  
Bonersen F., Klin. W. 15, 339 (1936).  
Gleser E. y Trauer E., J. prakt. Chem. 116, 331 (1927)  
Krantwald A., Klin. W. 22, 17 (1943).

- Korenman, J. Appl. Chem. 6, 1002 (1933).
- Nikitin y Pershinská, J. Appl. Chem. 10, 755 (1937).
32. Kutscheroff M., Z. Anal. Chem. 44, 622 (1905).
- Leffmann H., Am. J. Pharm. 96, 507 (1924).
- Glaser E. y Tramer E., J. prakt. Chem. 116, 331 (1927).
- Wobbe W., Apoth. Ztg. 42, 806 (1927).
- Korenman, Z. Anal. Ch. 93, 438 (1933).
- Nikitin y Vershinskii, J. Gen. Chem. 7, 1306 (1937).
- Backstroem H., Z. anal. Chem. 123, 96 (1942).
- Hernandez A. y Sánchez Barba, Anal. fís. quím. 38, 162 (1942).
33. Fleming H., Jr., Mendel Bull. 7, 99 (1935).
- Fleming H., Jr., Chem. Abstr. 29, 3586 (1935).
34. Hernández A. y Sánchez Barba, Anal. Fís. Quím. 38, 162 (1942).
- Pentzoldt, Arch. Klin. Méd. 34, 132 (1883).
- Bayer A.V. y Drewsen, Ber. 15, 2860 (1882).
- Bohrisch P., Pharm. Zentralh. 48, 208, 220 (1907).
- Raw R., Journ. Soc. Chem. Ind. 51. T. 276 (1932).
- Behrens H., Chem Ztg. 26, 1125 (1902).
35. Candiotti R., Nota del 30 XI 1946 (Oficinas Químicas Nacionales).
36. Meyer H., Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen, pg. 62. Berlin (1933).
- Boemer, Juckenack, Tillmans, Handbuch der Lebensmittelchemie II, 2, pg. 1062. Berlin (1935).
37. Braunstein A.E., Nature 140. 427 (1937).
38. Thomson R., Nature 141, 917 (1938).
- Thomson R., Journ

Thomson F., Journ. Chem. Soc. Lond. 65, 121 (1946).

## INDICE

## I

Introducción.- Obtención del alcohol isopropílico. El alcohol isopropílico en el laboratorio y en la industria química. Propiedades físicas y físico-químicas del isopropanol. Mezclas de alcohol isopropílico y agua. Mezclas de alcohol isopropílico y acetona. Mezclas de alcohol isopropílico y etanol. Esteres y otros derivados del alcohol isopropílico. Pg. 1

## II

Propiedades químicas del isopropanol.- Oxidación. Formación de alcoholatos. Esterificación. Esterificación. Obtención de isopropil-aminas. Pg. 21

## III

Identificación del alcohol isopropílico.- Reacciones "directas" para su identificación. Estudio de la especificidad y sensibilidad de la reacción: alcohol isopropílico-aldehído m-nitrobenzoico. Tablas de los resultados experimentales. Pg. 25

## IV

Oxidación de alcohol isopropílico.- Resumen de los agentes oxidantes más estudiados. Pg. 33

## V

Oxidación del alcohol isopropílico con agua de bromo.- Estudio de la velocidad de oxidación de : alcohol isopropílico con agua de bromo; acetona con agua de bromo; alcohol etílico con agua de bromo. Curvas experimentales; ensayos cualitativos para controlar la marcha de la reacción. Titulación de la acidez en los productos de oxidación. Conclusiones. Pg. 37

## VI

Identificación de acetona.- Estudio de la sensibilidad de la reacción de acetona con los siguientes reactivos: solución de sulfato mercuríco (reacción de Denigés); solución de iodo e hidróxido de potasio; solución de nitroprusiato de sodio y ácido acético; solución de 2-4 dinitro-fenilhidrazina y ácido clorhídrico; solución de alcohido o-nitro-benzoico en medio alcalino; solución de aldehído salicílico en medio alcalino; solución de vainillina en medio alcalino.- Tablas de los resultados experimentales. Observaciones y crítica de las técnicas ensayadas. Pg. 55

## VII

Determinación cuantitativa de alcohol isopropílico o-

**ridado: reacción del alcohol isopropílico con aldehído salicílico y con vainillina en medio alcalino; antecedente científicos. Resumen de los resultados obtenidos en los ensayos realizados. Proyecto de un método general para la valoración cuantitativa del alcohol isopropílico en alcoholes desnaturalizados. Observaciones**

**Pg. 83**

### VIII

**Observaciones analíticas.— Influencia de la graduación alcohólica de las mezclas isopropanol-etanol-agua y de la temperatura en la velocidad de oxidación. Influencia de la concentración del álcali, del reactivo y del diluyente en las reacciones: isopropanol oxidado-aldehído salicílico e isopropanol oxidado-vainillina. Valoración del alcohol isopropílico en mezclas alcohólicas en presencia de otros desnaturalizantes. Valoraciones de acetona y de isopropanol oxidado con el colorímetro fotoeléctrico "Klett-Summerson". Diagramas y conclusiones**

**Pg. 92**

### IX

**Resumen y conclusiones.**

**Pg. 130**

**Bibliografía**

**Pg. 132**

**b \_\_\_\_\_**